Chem. 339 cb

Zaengerle


<36627210950017

S <36627210950017

Bayer. Staatsbibliothek

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

321 F


Na
6
Li
7
α
β
Sr
8
β γ
α
δ
Ca
9
α
β
Ba
10
ε
γ
δ
α
β

# LEHRBUCH DER CHEMIE

NACH DEN

NEUESTEN ANSICHTEN DER WISSENSCHAFT

FÜR DEN UNTERRICHT

AN

TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN

BEARBEITET

VON

DR. MAX ZÄNGERLE,

PROFESSOR AM KGL. REALGYMNASIUM ZU MÜNCHEN.

MIT 107 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND EINER SPECTRALTAFEL IN FARBENDRUCK.

ZWEITE VERBESSERTE AUFLAGE.

MÜNCHEN 1875.

VERLAG VON JUL. GRUBERT.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

## Vorwort zur ersten Auflage.

Die rasche Entwicklung der organischen Chemie während der letzten Zeit hat unsere Einsicht über die allgemeinen Gesetze der chemischen Verbindungen mannigfach geläutert und erweitert; ältere Ansichten sind gefallen, neue an ihre Stelle getreten, was bei einer Wissenschaft, welche wie die Chemie in vollster Enwicklung begriffen ist, nicht überraschen wird.

Von der Mehrzahl der Lehrer der Chemie werden die neueren Anschauungen nur in der organischen Chemie berücksichtigt, weil dieselben der Ansicht sind, dass die Betrachtung der unorganischen Verbindungen sich unter Beibehaltung der älteren Ansichten und Bezeichnungsweise vielfach einfacher und übersichtlicher gestalte.

Im Laufe mehrerer Jahre, in welchen ich beim Unterrichte sowohl der organischen als der unorganischen Chemie die neueren Lehren zu Grunde legte, habe ich mich jedoch vom Gegentheile überzeugt und dabei den Mangel eines kurzgefassten Lehrbuches, welches beide Abtheilungen der Chemie, die der unorganischen und der organischen, nach denselben Grundanschauungen behandelt, lebhaft empfunden.

Dies war die Veranlassung zur Bearbeitung des vorliegenden Buches. Mittlerweile erschienen einige treffliche systematische Bearbeitungen ähnlicher Tendenz (Rammelsberg's „Grundriss etc.", Roscoe-Schorlemmer's „Lehrbuch", Naquet-Sell's „Grundzüge etc." u. a. m.) und ich war eine Zeitlang zweifelhaft, ob ich nach dem Erscheinen derselben noch weiter an die Herausgabe meiner eigenen Arbeit denken solle.

Seit zwölf Jahren Lehrer der Chemie an technischen Lehranstalten, habe ich vielfach Gelegenheit gehabt, die Bedürfnisse dieser Schulen für diese Disciplin kennen zu lernen. Ich war bestrebt, diesen Bedürfnissen bei Ausarbeitung des vorliegenden Lehrbuches möglichst Rechnung zu tragen und hoffe, dass dasselbe neben den obenerwähnten wird bestehen und an technischen Schulen mit Nutzen wird gebraucht werden können.

Die allgemeine Chemie (Einleitung) ist in vorliegendem Lehrbuche ihrer Wichtigkeit wegen im Verhältniss zu dem übrigen Plan des Buches ausführlicher dargestellt worden. Es wird indess wohl überflüssig sein, zu bemerken, dass es nicht meine Meinung

ist, dass die in der allgemeinen Chemie enthaltenen Abschnitte durchgenommen werden, bevor man zu der speciellen Chemie übergeht; es sind vielmehr beim Vortrage nur die nothwendigsten derselben vorauszuschicken und die der übrigen erst an bestimmte Fälle anzuknüpfen, also an speciellen Körpern zu erklären; denn ohne vorhergehende Kenntniss der Thatsachen, Erscheinungen und Materien können sie von dem Anfänger nicht verstanden werden. Die Abschnitte über Bestimmung der Atom- und Moleculargewichte, über die Beziehungen derselben zu dem Volumgewicht, über den chemischen Werth (Valenz) der Elemente, über zusammengesetzte Radicale etc. können erst abgehandelt werden, nachdem der Lernende bereits durch eigene Anschauung mit einer Reihe von Körpern und Thatsachen, sowie im Allgemeinen mit der Gesetzmässigkeit in den Gewichts- und Volumverhältnissen, nach denen chemische Verbindungen stattfinden, bekannt geworden ist, also am zweckmässigsten wohl erst nach Abhandlung der nichtmetallischen Elemente. Immerhin kann aber schon vorher, etwa bei der Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers in einfachster Weise eine Erklärung der im Buche den Elementen beigefügten Zeichen und Zahlen, also von den Atomgewichten gegeben werden.

Was die Auswahl des Materials in der speciellen Chemie anlangt, so ist dasselbe in einem solchen Maasse ausgewählt, dass dasselbe in der für den chemischen Unterricht an technischen Schulen gewöhnlich festgesetzten Zeit absolvirt werden kann. Dabei sind diejenigen Verbindungen, welche entweder wegen ihrer Seltenheit oder geringen anderweitigen Beziehungen nicht Gegenstand des Unterrichts sein können, vollständig übergangen oder nur kurz erwähnt.

Manche Experimente, die zur Erläuterung der Eigenschaften wichtiger Körper oder wichtiger Gesetze dienen, sind etwas ausführlicher beschrieben, theils um den Schüler in den Stand zu setzen, dieselben selbst anstellen zu können, theils um denselben bei seinen Repetitionen zu unterstützen.

München, im Mai 1868.

# Vorwort zur zweiten Auflage.

Die günstige Aufnahme, welche das vorliegende Lehrbuch gefunden hat, ist mir ein Beweis dafür, dass das Bedürfniss, die neueren Ansichten der Chemie dem Unterrichte zu Grunde zu legen, sich in immer weiteren Kreisen geltend macht und dass ich, was die Auswahl und Behandlung des Stoffes betrifft, für viele das Rechte getroffen habe. Ich hielt es daher für das Richtige, bei Bearbeitung der nun vorliegenden zweiten Auflage, an der Anordnung des Ganzen möglichst wenig zu ändern. Die schärfere Fassung der Erklärungen, die bessere Gruppirung der Elemente und die Beigabe zahlreicher neuer Abbildungen werden jedoch darthun, dass ich nach Kräften bemüht war, das Buch zu vervollkommnen. Dem Wunsche mehrerer Fachgenossen, den in das Buch aufgenommenen Lehrstoff zu reduciren, suchte ich durch Bearbeitung eines Auszuges, welcher unter dem Titel „Grundriss der Chemie" binnen Kurzem erscheint, Rechnung zu tragen.

Für die mir freundlichst zugegangenen Bemerkungen und wohlgemeinten Winke der praktischen Schulmänner, welche das Lehrbuch benutzten und an ihren Schulen einführten, spreche ich hiemit meinen wärmsten Dank mit der Bitte aus, mich mit ihren Rathschlägen in Bezug auf Form und Inhalt dieses Buches auch ferner unterstützen zu wollen.

München, im Februar 1875.

**Der Verfasser.**

# Inhalt.

## Einleitung.


| § | | Seite |
|---|---|---|
| § 1. | Materie, Körper | 1 |
| § 2. | Naturerscheinung, Kraft, Naturgesetz | 1 |
| § 3. | Chemische u. physikalische Naturerscheinungen | 2 |
| § 4. | Chemische u. physikalische Eigenschaften | 3 |
| § 5. | Gemenge und Verbindung | 3 |
| § 6. | Zersetzung | 4 |
| § 7. | Gleichzeitige Zersetzung u. Verbindung | 5 |
| § 8. | Einfache und zusammengesetzte Körper | 5 |
| § 9. | Analysis und Synthesis | 6 |
| § 10. | Gebiet der Chemie | 9 |
| § 11. | Maass und Gewicht | 10 |
| § 12. | Aggregatzustand | 14 |
| § 13. | Gestalt | 20 |
| § 14. | Krystalloïde und Calloïde | 25 |
| § 15. | Dichte | 26 |
| § 16. | Optische Eigenschaften | 26 |
| § 17. | Thermische Eigenschaften | 27 |
| | Ausdehnung durch die Wärme | 28 |
| | Specifische Wärme | 28 |
| § 18. | Electrische Eigenschaften | 28 |
| | Electrochem. Spannungsreihe | 29 |
| § 19. | Magnetische Eigenschaften | 30 |
| § 20. | Eintheilung der Elemente und Verbindungen | 30 |
| § 21. | Gesetzmässigkeit. bei chem. Vorgängen (Stöchiometrie) | 32 |
| § 22. | Theorie d. Atome u. Molecüle | 35 |
| § 23. | Chemische Anziehungskraft | 37 |
| § 24. | Bestimmung der Atom- und Moleculargewichte | 40 |
| § 25. | Chemische Zeichen | 43 |
| § 26. | Chemische Formeln und Gleichungen | 47 |
| § 27. | Beziehungen der Gasvolumgewichte zu den Atom- und Moleculargewichten | 49 |
| § 28. | Chem. Werth der Elemente | 50 |
| § 29. | Gesättigte und ungesättigte Verbindungen | 53 |
| § 30. | Radicale | 55 |
| § 31. | Emyrische und rationale Formeln | 59 |
| § 32. | Atomverbindungen u. Molecülverbindungen | 64 |
| § 33. | Säuren, Basen und Salze | 64 |
| § 34. | Nomenclatur | 72 |
| § 35. | Aeltere Formeln und Namen der Verbindungen | 77 |
| § 36. | Heteromorphie | 79 |
| § 37. | Isomorphie | 80 |
| § 38. | Allotropie | 81 |
| § 39. | Isomerien | 82 |
| § 40. | Eintheilung der Chemie | 83 |


## Unorganische Chemie.

### I. Die Nichtmetalle.


**§. 41. Wasserstoffgruppe.**

| | Seite |
|---|---|
| Wasserstoffgruppe | 84 |

**§ 42. Chlorgruppe oder Gruppe der Halogene.**

| | Seite |
|---|---|
| Chlor | 91 |
| Brom | 97 |
| Jod | 100 |
| Fluor | 102 |

**§ 43. Sauerstoffgruppe.**

| | Seite |
|---|---|
| Sauerstoff | 105 |
| Schwefel | 124 |
| Selen | 144 |
| Tellur | 145 |

| § 44. Stickstoffgruppe. | Seite |
|---|---|
| Stickstoff | 147 |
| Phosphor | 158 |
| Zündrequisiten | 161 |
| **§ 45. Borgruppe.** | |
| Bor | 174 |
| **§ 46. Kohlenstoffgruppe.** | |
| Kohlenstoff | 179 |
| Anhang. Atmosphärische Luft | 192 |
| Verbrennungsprozess (Heizung und Beleuchtung) | 197 |
| Leuchtgas | 215 |
| Silicium | 225 |


## II. Die Metalle.


| | Seite |
|---|---|
| § 47. Allgemeines | 231 |
| **§ 48. Kaliumgruppe oder Gruppe der Alkalimetalle.** | |
| Natrium | 235 |
| Kalium | 250 |
| Schiesspulver | 257 |
| Rubidium | 261 |
| Caesium | 261 |
| Lithium | 261 |
| Ammonium | 261 |
| **§ 49. Calciumgruppe oder Gruppe der Erdalkalimetalle.** | |
| Calcium (Luft- u. Wassermörtel) | 268 |
| Glas. Gefärbtes Glas, Strass, Email, Milch- oder Beinglas, Schlacken | 282 |
| Barium | 282 |
| Strontium | 282 |
| Anhang zu den Alkali- und Erdalkalimetallen | 285 |
| 1. Maassanalyse | 285 |
| 2. Spectralanalyse | 290 |
| **§ 50. Magnesiumgruppe.** | |
| Magnesium | 294 |
| Beryllium | 299 |
| **§ 51. Aluminiumgruppe oder Gruppe der Erdmetalle.** | |
| Aluminium | 300 |
| Thonwaaren. Porzellan, Steinzeug, Fayence, Töpferwaaren (Schmelztiegel), Ziegel | 311 |
| Cer. Lanthan. Didym | 315 |
| Yttrium. Erbium | 316 |
| **§ 52. Eisengruppe.** | |
| Eisen. Gusseisen, Schmiedeeisen, Stahl | 316 |
| Mangan | 341 |
| Chrom | 348 |
| Uran | 355 |
| **§ 53. Kobaltgruppe.** | |
| Kobalt | 357 |
| Nickel | 357 |
| **§ 54. Zinkgruppe.** | |
| Zink | 363 |
| Cadmium | 368 |
| Indium | 369 |
| **§ 55. Kupfergruppe.** | |
| Blei | 370 |
| Kupfer | 380 |
| Verkupferung | 389 |
| Galvanoplastik | 390 |
| Quecksilber | 391 |
| Thallium | 398 |
| **§ 56. Silbergruppe.** | |
| Silber | 399 |
| Photographie | 405 |
| Versilberung. Silberplattirung, Feuerversilberung, kalte und nasse Versilberung, galvanische Versilberung, Versilberung von Glas | 408 |
| **§ 57. Goldgruppe.** | |
| Gold | 409 |
| Vergoldung. Feuervergoldung, kalte Vergoldung, galvanische Vergoldung, Vergoldung von Glas | 413 |
| **§ 58. Zinngruppe.** | |
| Zinn | 414 |
| Verzinnung | 416 |
| Titan | 422 |
| Zirconium | 423 |
| Thorium | 423 |
| **§ 59. Antimongruppe.** | |
| Arsen | 424 |
| Antimon | 424 |
| Wismuth | 438 |
| **§ 60. Platingruppe.** | |
| Platin | 442 |
| Palladium | 447 |
| Iridium. Rhodium | 448 |
| Osmium. Ruthenium | 448 |

Seite

§ 61. **Vanadingruppe.**

Vanadin . . . . . . . . . 448
Tantal, Niob . . . . . . . . 449

Seite

§ 62. **Wolframgruppe.**

Wolfram . . . . . . . . . 449
Molybdän . . . . . . . . . 451

## Organische Chemie.

Seite

§ 63. Organische Verbindungen 453
§ 64. Analyse der organischen Verbindungen (Elementaranalyse) . . . . . . . 454
§ 65. Homologe Reihen . . . 457

§ 66. **Gruppe der Cyanverbindungen.**

Uebersicht der in der unorganischen Chemie abgehandelten Cyanverbindungen . . . . 459
Nitroprussidverbindungen . . . 460
Cyansäure . . . . . . . . 461
Sulfocyansäure . . . . . . 462
Knallsäure . . . . . . . . . 462

§ 67. **Gruppe der Fettkörper.**

Allgemeines . . . . . . . . 462
A. Alkohol- und Säureradicale . . . . . . . . 484
a. Einwerthige Radicale . . 484
b. Zweiwerthige Radicale . . 488
c. Dreiwerthige (ein- und dreiwerthige) Radicale . . . 493
d. Vierwerthige (zwei- u. vierwerthige) Radicale . . . 496
e. Sechswerthige Radicale . . 496
B. Verbindungen der Alkohol- u. Säureradicale 497
a. Verbindungen m. einatomigen Kohlenstoffradicalen . . . 497
Methylverbindungen. Methylwasserstoff, Methylalkohol, Methyläther, Methylchlorid, Chloroform, Methylcyanid, Trimethylamin, Arsendimethyl (Kakodyl) . . . . . . . . 497
Formylverbindungen. Methylaldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformat, Aethylformat, Formamid . . . 499
b. Verbindungen mit zweiatomigen Kohlenstoffradicalen 500
Aethyl- und Acetylverbindungen . . . . . . . . 500
Aethylenverbindungen. Aethylenglycol, Aethylenoxychlorid, Aethylenbichlorid, Aethylenacetate, Aethylenoxyd, Aethylendiamine . 500

Seite

Glycolylverbindungen. Glycolsäure, Glycolaminsäure (Glycocoll) . . . . . 502
Oxalylverbindungen, Oxalsäure, Kaliumoxalat, Ammoniumoxalat, Amide der Oxalsäure . . . . . . 503
Acethylen . . . . . . . 505
c. Verbindungen mit dreiatomigen Kohlenstoffradicalen 505
Propylverbindungen. Propylwasserstoff, Propylalkohol, Isopropylalkohol . . . 505
Propionylverbindungen. Propionsäure . . . . . . . 506
Propylenverbindungen. Propylenglycol . . . . . 507
Lactylverbindungen, Milchsäure, Lactaminsäure (Alanin), Fleischmilchsäure . 508
Malonylverbindungen. Malonsäure . . . . . . . 509
Propenylverbindungen, Glycerin, Propenylchloride, Propenylnitrat (Nitroglycerin) . . . . . . . . 509
Allylverbindungen. Allylalkohol, Allylsulfid (Knoblauchöl), Allylsenföl, Allyljodid . . . . . . . . 511
Acrylverbindungen. Acrylaldehyd (Acroleïn), Acrylsäure . . . . . . . . 512
d. Verbindungen mit vieratomigen Kohlenstoffradicalen 513
Butyl- und Butyrilverbindungen. Butylwasserstoff, Butylalkohol, Buttersäure, Aethylbutyrat, Isomerien der Butyl- und Butyrilverbindungen . . . . . . 513
Butylenverbindungen. Isobutylenglycol . . . . . . 515
Butylacetylverbindungen. Butylactinsäure . . . . . 515
Succinylverbindungen. Bernsteinsäure, Succinylchlorid, Succinamid, Succinimid, Succinaminsäure . . 515

Seite

Anhang. Aepfelsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure . 516
Weinsäure, Traubensäure 517
Citronensäure . . . . 519
Erythrilverbindungen. Erythrit, Erythrilnitrat . . . 520
e. Verbindungen von Kohlenstoffradicalen mit mehr als vier Atomen Kohlenstoff . 520
Amyl- und Valerylverbindungen. Amylalkohol, Valeriansäure . . . . . . 520
Caproyl- und Capronylverbindungen. Caproylalkohol, Capronsäure . . . . . 521
Mannyl- und Mannitylverbindungen. Mannit, Mannylnitrat, Mannitsäure, Zuckersäure . . . . . 522
Cetyl- und Palmitylverbindungen. Cetylalkohol, Palmitinsäure, Propenylpalmitinat 522
Stearylverbindungen. Stearinsäure, Propenylstearinat 523
Oleylverbindungen. Oelsäure, Propenyloleat . . . . . 524
Natürlich vorkommende Fette . 525
Seifen . . . . . . . . 527
Pflaster . . . . . . . 528
Stearinkerzen . . . . . 529
Talgkerzen . . . . . . 529
Leinölfirniss . . . . . . 529
Wachsarten. Bienenwachs, japanisches Wachs, Myrthenwachs 530
Mineralöle und Paraffin . . . 530
Zängerle's Hydro-Petrollampe 532
Fruchtessenzen . . . . . . 535

§ 68. **Gruppe der Kohlenhydrate.**

A. Glucosen oder Zuckerarten . . . . . . . . 536
a. Gährungsfähige Zuckerarten 536
α Nicht direct gährungsfähige Zuckerarten . . . . . 536
Rohrzucker . . . . . 536
Trechalose. Mycose, Melezitose. Melitose . . . 542
Milchzucker . . . . . 542
β. Direct gährungsfäh. Zuckerarten . . . . . . . . 542
Traubenzucker . . . . 542
Fruchtzucker . . . . 543
Galactose . . . . . . 544
Sacharimetrie . . . . 544
b. Nicht gährungsfäh. Zuckerarten . . . . . . . . 545
Sorbin . . . . . . . . 545
Inosit . . . . . . . . 545
Eucalin . . . . . . . . 545
B. Gummiarten . . . . . . 545
Arabisches Gummi . . . 545
Pflanzenschleim . . . . 546
Dextrin . . . . . . . . 546
C. Kohlenhydrate mit organisirter Structur . . 547
Stärkemehl . . . . . . 547
Inulin. Lichenin. Glycogen 550
Cellulose . . . . . . . . 550
Gespinnstfasern . . . 552
Papier . . . . . . . 553
Tunicin . . . . . . . . 554
Anhang zu den Kohlenhydraten. Pectinkörper . . . . . . 554

§ 69. **Gruppe der Glucoside.**

A. Stickstofffreie Glucoside . . . . . . . . . 555
Gerbstoffe. Galläpfelgerbsäure (Tannin) . . . . . . . 555
Salicin . . . . . . . . . 556
Populin . . . . . . . . . 557
Phloridzin. Aesculin, Convolvulin u. Jalappin. Daphnin. Glycyrrhizin. Saponin. Helleborin. Solanin . . . . 557
B. Stickstoffhaltige Glucoside . . . . . . . . 557
Amygdalin . . . . . . . . 557
Myronsäure . . . . . . . . 557

§ 70. **Gruppe der Eiweisskörper.**

A. Albumine und eiweisshaltige Thierstoffe . . 559
Eieralbumin . . . . . . . 559
Eier . . . . . . . . . . 560
Blutalbumin . . . . . . . 560
Pflanzenalbumin . . . . . 561
B. Caseïne und käsestoffhaltige Thierstoffe . . 561
Thierischer Käsestoff (Caseïn) 561
Milch, Butter, Käse und Molken . . . . . . . . 561
Pflanzenkäsestoff (Legumin) . 564
C. Fibrine und faserstoffhaltige Thierstoffe . . 564
Blutfibrin . . . . . . . . 564
Blut . . . . . . . . . . 564
Athmung und thierische Wärme . . . . . . . 566
Ernährung der Thiere . . 567
Muskelfibrin . . . . . . 570
Fleisch . . . . . . . . . 570

| | Seite |
|---|---|
| Kreatin und Kreatinin | 571 |
| Sarkin und Xanthin | 571 |
| Inosinsäure | 571 |
| Pflanzenfibrin | 572 |
| Albuminoïde | 573 |
| Leimsubstanzen. Knochen und Knochenleim, Knorpel und Knorpelleim, Haut des Thierkörpers | 573 |
| Gerberei | 576 |
| Hornstoff | 578 |
| Fibroïn | 578 |
| Auswurfstoffe | 579 |
| a. Flüssige Excremente | 579 |
| Harnstoff | 580 |
| Harnsäure | 582 |
| Hippursäure | 583 |
| b. Feste Excremente | 583 |
| Anhang zu der Gruppe der Eiweisskörper | 584 |
| Fäulniss und Gährung | 584 |
| a. Fäulniss | 585 |
| Humus | 586 |
| Torf, Braunkohle u. Steinkohle | 586 |
| b. Gährung | 587 |
| Alkoholgährung | 588 |
| Weinbereitung | 591 |
| Bierbrauerei | 592 |
| Branntwein- und Spiritusfabrikation | 594 |
| Brodbäckerei | 597 |
| Milchsäuregährung | 597 |
| Buttersäuregährung | 597 |
| Schleimige Gährung | 597 |
| Essiggewinnung a. geistigen Flüssigkeiten (Essiggährung) | 597 |
| c. Conservirung organ. Körper | 600 |

§ 71. Gruppe der Alkaloïde.

| | |
|---|---|
| A. Sauerstofffreie Alkaloïde | 602 |
| Coniïn | 603 |
| Nicotin | 603 |
| Rauch- und Schnupftabakfabrikation | 604 |
| B. Sauerstoffhaltige Alkaloïde | 604 |
| Alkaloïde des Opiums | 604 |
| Morphin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narcotin | 605 |
| Alkaloïde der Cinaarten | 605 |
| Chinin und Chinidin | 605 |
| Chinchonin und Cinchonidin | 606 |
| Chinoidin | 606 |
| Alkaloïde der Strychnosarten | 606 |
| Strychnin | 607 |
| Brucin | 607 |
| Verschiedene andere Alkaloïde | 607 |
| Atropin | 607 |
| Aconitin | 607 |
| Veratrin | 607 |
| Piperin | 607 |
| Theobromin | 608 |
| Caffeïn | 608 |
| Kaffee | 608 |
| Thee | 609 |

§ 72. Gruppe der aromatischen Verbindungen.

| | |
|---|---|
| Allgemeines | 609 |
| A. Verbindungen m. sechsatomigen Kohlenstoffradicalen | 612 |
| Benzol | 612 |
| a. Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Benzols | 613 |
| Monochlorbenzol | 613 |
| b. Hydroxylderivate d. Benzols | 613 |
| Monohydroxylbenzol oder Phenol. Pikrinsäure, Phenylbraun, Corrallin | 614 |
| Orthodihydroxylbenzol oder Hydrochinon | 615 |
| Metadihydroxylbenzol oder Brenzcatechin. Guajacol | 615 |
| Paradihydroxylbenzol oder Resorcin | 616 |
| Trihydroxylbenzol od. Pyrogallussäure | 616 |
| Phloroglucin | 616 |
| Chinon | 616 |
| c. Nitro- u. Amidoderivate des Benzols | 616 |
| Nitrobenzol | 616 |
| Anilin | 617 |
| Azoverbindungen | 617 |
| d. Derivate des Benzols, welche aus demselben durch Vertretung von einem oder mehreren Wasserstoffatomen durch Alkoholradicale entstehen | 619 |
| Toluol, Xylol, Aethylbenzol, Cumol, Cymol, Amylbenzol | 619 |
| α. Toluol und Derivate desselben, welche durch Veränderungen in der Hauptkette entstehen | 620 |
| Toluol | 620 |
| Monochlortoluol | 620 |

Seite
Cresol . . . . . . . . 621
Homobrenzcatechin . . 621
Kreosot . . . . . . 621
Nitrotoluol . . . . . 621
Toluidin . . . . . . 621
Anilinfarben . . . . 621
β. Derivate d. Toluols, welche durch Veränderungen in der Seitenkette entstehen 623
Benzylchlorid . . . . 623
Benzylalkohol . . . . 623
Benzaldehyd . . . . . 623
Benzoësäure. Nitrobenzoësäure, Amidobenzoësäure, Hydroxylbenzoësäure, Salicylsäure, Gallussäure . . . . . . 623
Indigo. Indigoblau, Indigoweiss, Indigoschwefelsäuren, Isatin, Indol 625
B. Verbindungen mit zehnatomigen Kohlenstoffradicalen . . . . . . 627
Naphtalin . . . . . . 627
Nitronaphtalin . . . . . 628
Amidonaphtalin . . . . 628
Naphtalinfarben . . . . 628
C. Verbindungen mit vierzehnatomigen Kohlenstoffradicalen . . . . 629
Phenanthren . . . . . 629
Chrysen . . . . . . . . 629
Anthracen . . . . . . 630
Anthrachinon . . . . . 630
Alizarin . . . . . . . . 630
Purpurin . . . . . . . 630

§ 73. **Gruppe der ätherischen Oele, Campherarten u. Harze.**

A. Aetherische Oele . . . 631
Terpene . . . . . . . . 632
Terpentinöl . . . . . . 632
Citronenöl, Bergamottöl, Pomeranzenöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Wachholderöl, Templinöl, Zimmtöl, Anisöl, Kümmelöl, Fenchelöl, Nelkenöl, Pfefferöl, Hopfenöl . . . . 634
B. Campherarten . . . . 634
Campher . . . . . . . 634
Borneocampher . . . . 634
C. Harze . . . . . . . . . 635
a. Weichharze oder Balsame . 635
Terpentin . . . . . . . 635
Copaivabalsam . . . . . 636
Perubalsam, Tolubalsam . 636
Storax . . . . . . . . 636

Seite
b. Hartharze . . . . . . 637
Benzoëharz . . . . . . 637
Gummilack . . . . . . 637
Copal . . . . . . . . . 637
Dammar, Sandarac, Mastix, Elemiharz . . . . . . 637
Weihrauch . . . . . . 637
Guajakharz . . . . . . 638
Jalappenharz . . . . . 638
Aloë . . . . . . . . . 638
Bernstein . . . . . . 638
Asphalt . . . . . . . . 638
c. Gummi- oder Schleimharze 639
Asa foetida . . . . . . 639
Gummi Guttae . . . . . 639
Myrrhe . . . . . . . . 639
Kautschukkörper . . . . . 639
Kautschuk . . . . . . . 639
Guttapercha . . . . . . 639
Lackfirnisse . . . . . 640
Kitte . . . . . . . . . 641

§ 74. **Gruppe der Farbstoffe und Chromogene.**

A. Rothe u. violette Farbstoffe . . . . . . . . . 642
Anilin- u. Naphtalinfarben, Corallin, Krappfarbstoffe . 642
Orseille . . . . . . . . 642
Rothholz . . . . . . . . 642
Sandelholz . . . . . . 643
Safflor . . . . . . . . . 643
Alkanna . . . . . . . . 643
Cochenille . . . . . . 643
Kermes . . . . . . . . 644
B. Blaue Farbstoffe . . . 644
Anilinblau, Indigo . . . 644
Blauholz . . . . . . . . 644
Lakmus . . . . . . . . 644
C. Gelbe Farbstoffe . . . 645
Anilingelb, Naphtalingelb, Pikrinsäure . . . . . 645
Gelbholz . . . . . . . 645
Quercitron . . . . . . . 645
Wau . . . . . . . . . 645
Gelbbeeren . . . . . . 645
Curcuma . . . . . . . 645
Orlean . . . . . . . . 646
Purée . . . . . . . . 646
Saffran . . . . . . . . 646
D. Braune u. grüne Farbstoffe . . . . . . . . . 646
Anilin- u. Phenylbraun, Anilingrün . . . . . . . 646
Chlorophyll . . . . . . 646
Saftgrün . . . . . . . . 647
Färberei u. Zeugdruckerei 647

Bayerische
Staatsbibliothek
MÜNCHEN

# Einleitung.

§ 1. **Materie, Körper.** Alles, was einen Raum so ausfüllt, dass zu gleicher Zeit nichts anderes an dessen Stelle sein kann, nennt man Materie, Stoff oder Substanz. Dort, wo die Materie aufhört, ist ihre Grenze. Eine im Raume nach allen Seiten begrenzte Materie nennt man Körper. Holz, Wasser, Luft z. B. sind Körper. Alle Körper sind fühlbar*) und schwer.

Die Grösse des von einem Körper eingenommenen Raumes heisst sein Volumen, die Menge der Materie, welche den Raum einnimmt, seine Masse. Die Beschaffenheit der Begrenzung eines Körpers bedingt seine Form oder Gestalt.

§ 2. **Naturerscheinung, Kraft, Naturgesetz.** Jede Veränderung, welche wir mit Hülfe unserer Sinne in dem Zustande der Körper wahrnehmen, wird eine Naturerscheinung oder ein Phänomen genannt.

Eis z. B. wird beim Erhitzen flüssig oder gasförmig. Schwefel verbrennt, wenn man ihn an der Luft stark erhitzt, mit blauer Flamme zu einer stark riechenden Gasart.

Die Naturerscheinungen treten entweder ohne unser Zuthun auf und sind freie, oder werden von uns absichtlich hervorgerufen und sind erzwungene. Das letztere geschieht durch den Versuch oder das Experiment.

Wenn das Wasser im Winter gefriert, ist dies eine freie Naturerscheinung, wenn wir aber Wasser zum Gefrieren bringen, indem wir ein Gefäss mit Wasser in eine Mischung aus Schnee und Kochsalz stellen, so ist das ein Versuch oder ein Experiment. Weitere Beispiele sind: das Rosten des Eisens an freier Luft, und in einem abgeschlossenen, mit feuchter Luft gefüllten Gefässe; Blitz und elektrischer Funke; Erdbeben und Sprengen einer Mine.

Als Grund aller Erscheinungen nimmt man bestimmte Ursachen an, die man Kräfte oder Naturkräfte nennt. Diese

*) Um zu entscheiden, ob die Luft, welche man für gewöhnlich nicht fühlt, in Wirklichkeit fühlbar ist oder nicht, muss man bedenken, dass die Hand auch Holz und Wasser nicht fühlt, wenn sie längere Zeit mit diesen Körpern in Berührung gewesen ist. Die Fühlbarkeit tritt aber sogleich wieder ein, sobald die Hand über ein Stück Holz hin, oder durch Wasser hindurch fortbewegt wird. Ebenso fühlen wir auch die Luft, wenn wir die Hand mit hinreichender Geschwindigkeit durch die Luft fortbewegen.

Kräfte aber, unabhängig von der Materie gedacht, sind Abstractionen, durch welche wir keine andere Einsicht in das Wesen dieser Erscheinungen erhalten, als diejenige ist, welche uns das Studium der Erscheinungen selbst darbietet. Der Ausdruck Kraft oder Naturkraft ist also nur ein Hülfsausdruck für gewisse Grundeigenschaften der Materie.

Durch richtiges Beobachten der freien Naturerscheinungen und zweckmässig angestellte Versuche lernt man den innern causalen Zusammenhang der Erscheinungen kennen und erfährt so die Regeln oder Gesetze, nach welchen alle Veränderungen der Körperwelt erfolgen: die Naturgesetze.

§ 3. **Chemische und physikalische Naturerscheinungen.** Alle Körper stehen zu einander in bestimmten Wechselbeziehungen und werden dadurch überall da, wo Körper mit einander in unmittelbare oder mittelbare Berührung treten, gewisse Wirkungen hervorgerufen. Die unzählige Menge von Naturerscheinungen, welche in Folge dessen an den Körpern zu Tage treten, theilt man ein in chemische und physikalische. Jene bestehen in einer innern, diese in einer äussern Veränderung. Die innere Veränderung erkennt man an dem Anderswerden des Stoffes der Körper. Die äussern Veränderungen an dem Anderswerden der verschiedensten andern Verhältnisse (Aggregatzustand, Grösse, Glanz, electrisches Verhalten u. s. w.) der Körper, sofern nur der Stoff dabei ungeändert bleibt. — Häufig werden statt des Ausdrucks „Erscheinung" die Ausdrücke „Vorgang" oder „Prozess" gebraucht.

Die Veränderung, welche das Eis beim Erhitzen erleidet, ist eine äussere, die Erscheinung daher eine physikalische; die Veränderung, welche der Schwefel beim starken Erhitzen an der Luft erleidet, ist eine innere, die Erscheinung daher eine chemische. Das Eis hat beim Erhitzen nur seinen Aggregatzustand verändert, alle andern Eigenschaften aber beibehalten; aus der Flüssigkeit oder dem Gas, welche beim Erhitzen des Eises entstehen, wird beim Abkühlen wieder Eis. Das Gas aber, welches beim Erhitzen des Schwefels an der Luft entsteht, lässt sich weder durch Abkühlen noch durch irgend ein anderes Mittel wieder in Schwefel verwandeln. Nicht bloss der Aggregatzustand, sondern Farbe, Geruch, Löslichkeit in Wasser, Geschmack etc. des ursprünglichen Körpers sind durchaus geändert.

Ein eiserner Stab nimmt in Berührung mit einem Magnet oder überhaupt in der Nähe desselben die Eigenschaft des Magnets an, eiserne Gegenstände anzuziehen; diese Eigenschaft geht verloren, sobald der Eisenstab aus der Nähe des Magnets weggenommen wird. Reibt man einen Stab von Stahl gegen einen Magnet, so wird er selbst zum Magnet und zieht eiserne Gegenstände auch nach der Wegnahme des Magnets an, welcher ihm diese Eigenschaft mitgetheilt hat. Eisen- und Stahlstab sind in diesem Falle geblieben, was sie früher waren. Stahl nur mit dem einzigen Unterschiede, dass er Eisen anzieht, welche Eigenschaft ihm früher abging. Setzt man dagegen Eisen oder Stahl längere Zeit feuchter Luft aus, so verlieren sie ihren Glanz, ihre Farbe, ihre Festigkeit, die Fähigkeit, vom Magnet angezogen zu werden; sie bedecken sich allmählich mit einer braunrothen pulverigen Substanz, die wir Rost nennen. Dauert die Einwirkung lange genug, so wird alles Eisen in Rost verwandelt.

Die Beantwortung der Frage, ob eine Veränderung eine innere oder äussere ist, geschieht meistentheils am sichersten durch Unter-

suchung des Gewichts. Das Gewicht eines Körpers erleidet bei einer äussern oder physikalischen Veränderung niemals eine Aenderung.

§ 4. **Chemische und physikalische Eigenschaften.** Die Eigenschaften der Körper lassen sich unmittelbar oder mittelbar wahrnehmen; in letzterem Falle bestehen die Eigenschaften der Körper in einer Veränderung derselben. Man theilt daher die Eigenschaften wie die Naturerscheinungen in physikalische und chemische ein. Physikalische oder äussere Eigenschaften sind solche, welche an den Körpern unmittelbar ohne Hilfsmittel (durch blosse Anschauung) — oder mittelbar, jedoch ohne dass eine innere Veränderung vor sich geht, wahrnehmbar sind. Chemische oder innere Eigenschaften nennt man solche, welche an den Körpern nur mittelbar und zwar während einer vor sich gehenden inneren Veränderung wahrgenommen werden können.

Schwefel ist gelb, spröde, besitzt Glanz, zieht, mit einem Tuche gerieben, leichte Körper an. — Eisen ist undurchsichtig, grauschwarz, dehnbar, besitzt Glanz (Metallglanz) und zieht mit einem Magnet in Berührung gebracht, Eisentheile an. Dies sind physikalische Eigenschaften.

Schwefel verbrennt wie bereits erwähnt, an der Luft stark erhitzt mit bläulicher Flamme und verwandelt sich dabei in eine unsichtbare stechend riechende Gasart. Eisen, längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt, verwandelt sich in Rost. Diese Eigenschaften können wir erst wahrnehmen, wenn wir den Schwefel oder das Eisen unter bestimmten Umständen mit der Luft in Berührung bringen, wobei an dem Stoff der genannten Körper eine solche Veränderung eintritt, dass er in Etwas umgewandelt wird, welches sich durch seine Eigenschaften wesentlich von dem unterscheidet, woraus es entstanden ist. Dies sind also chemische Eigenschaften.

§ 5. **Gemenge und Verbindung.** Wenn man zwei verschiedenartige Körper mit einander in innige Berührung bringt, so bleiben entweder die Eigenschaften der beiden Körper unverändert, und man nennt in diesem Falle das Entstandene ein Gemenge, oder es entsteht ein Körper mit neuen Eigenschaften, in welchem Falle man den Vorgang eine chemische Vereinigung und das Entstandene eine chemische Verbindung nennt. Die mit einander gemengten oder verbundenen Körper nennt man die Bestandtheile des Gemenges oder die Bestandtheile der Verbindung.

Eine Verbindung ist wesentlich verschieden von einem Gemenge, und zwar können folgende charakterisirende Unterscheidungsmerkmale angegeben werden:

a) Eine chemische Vereinigung findet nur nach bestimmten unabänderlichen Verhältnissen, nämlich den sogenannten Atomgewichten (siehe später) statt; eine mechanische Vereinigung dagegen nach jedem Verhältnisse.

b) Bei chemischen Verbindungen kann man die verbundenen Bestandtheile mittelst der Sinnesorgane nicht wieder erkennen, wohl aber ist dieses bei Gemengen in der Regel der Fall.

c) Eine chemische Verbindung kann nicht auf mechanischem Wege, sondern nur wieder auf chemischem Wege gehoben werden. Die Bestandtheile eines Gemenges oder einer Mischung dagegen können in der Regel leicht wieder auf mechanischem Wege von einander getrennt werden.

d) Besteht ein weiteres Kennzeichen der chemischen Verbindung darin, dass der Vorgang der Vereinigung immer von Wärmeentwicklung begleitet ist. Bei den mechanischen Vereinigungen bleibt die Temperatur unverändert, oder es erfolgt eine Abnahme der Temperatur.

Reibt man Schwefel mit Eisen trocken zusammen, so ist das entstandene Gemenge grau und gelb zugleich und desshalb weniger grau als Eisen, und weniger gelb als Schwefel. Betrachtet man das scheinbar gleichförmige Pulver unter der Loupe oder dem Mikroskope, so kann man leicht die einzelnen Schwefeltheilchen von den Eisentheilchen unterscheiden und erkennen, dass, wenngleich sehr fein vertheilt, doch der Schwefel Schwefel und das Eisen Eisen geblieben ist. Bringt man einen Magnet in die Nähe des Gemenges, so zieht derselbe das Eisen an, wodurch das letztere vollkommen vom ersteren getrennt werden kann. Schüttelt man das Gemenge mit Wasser, so setzt sich das spezifisch schwerere Eisen früher zu Boden wie der Schwefel und es kann durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Abgiessen desselben der Schwefel vollkommen vom Eisen getrennt werden. Schüttelt man das Gemenge mit Schwefelkohlenstoff, so wird der Schwefel aufgelöst und das Eisen bleibt als unlöslicher Körper unverändert zurück.

Mischt man 20 Grm. Schwefel und 30 Grm Eisenpulver und erhitzt das Gemenge in einem Reagensglase an einer Stelle der obersten Schichte mittelst des Löthrohres, so fängt dasselbe an zu glühen, und indem sich das äusserst lebhafte Erglühen durch die ganze Masse fortpflanzt, erfolgt die chemische Vereinigung des Eisens mit dem Schwefel. Man hat nach dem Erkalten einen Stab geschmolzenen Eisensulphids. Diese Verbindung ist weder grau, noch metallisch glänzend wie Eisen, noch gelb und glänzend wie Schwefel, sondern gelbbraun und matt. Weder mit freiem noch mit bewaffnetem Auge lassen sich Eisen- oder Schwefeltheilchen erkennen und weder mit Hilfe eines Magnets, noch durch Schütteln mit Wasser oder mit Schwefelkohlenstoff lassen sich die beiden Bestandtheile der Verbindung von einander trennen. Das lebhafte Erglühen beweist die starke Wärmeentwicklung, von welcher die chemische Vereinigung begleitet ist.

§ 6. **Zersetzung.** Wenn aus einem Körper zwei (oder mehrere) neue Körper entstehen, so nennt man diesen Vorgang Zersetzung oder Zerlegung. Die enstandenen neuen Körper heissen Zersetzungsprodukte.

Erhitzt man z. B. einen rothen pulverförmigen Körper, welcher den Namen Quecksilberoxyd führt, in einem trockenen Reagensglas, so erleidet derselbe durch die Erhitzung zuerst eine physikalische Veränderung, darin bestehend, dass seine Farbe in eine schwarzbraune übergeht. Lässt man ihn erkalten, so wird er wieder roth. Erhitzt man von neuem stark und andauernd, so nimmt der Körper an Gewicht ab, wird immer weniger und verschwindet zuletzt ganz, während die nicht erhitzte Hälfte des Reagensglases sich mit einem grauen Anflug überzieht und sich in einem geeignet vorgelegten Gefäss ein luftförmiger Körper ansammelt. Der entstandene Anflug besteht aus Tröpfchen von Quecksilber. Der luftförmige Körper hat Aehnlichkeit mit der atmosphärischen Luft, ist aber nicht solche, da ein in denselben eingetauchter glimmender Span sich sogleich entzündet und mit hellleuchtender Flamme verbrennt, was in der atmosphärischen Luft nicht der Fall ist. Diesen luftförmigen Körper nennt man Sauerstoff.

§ 7. **Gleichzeitige Zersetzung und Verbindung.** Wenn ein aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzter Körper in der Weise durch einen andern hinzugebrachten zersetzt wird, dass dieser andere sich mit einem der beiden Bestandtheile zu einem neuen Körper vereinigt, während der übrig bleibende Bestandtheil ausgeschieden wird, so nennt man diesen Vorgang, da ein Körper an die Stelle eines anderen tritt, Zersetzung durch Substitution. Bezeichnen wir den zusammengesetzten Körper mit (A + B) und den andern hinzugebrachten mit C, so lässt sich diese Art der Zersetzung durch folgendes Schema ausdrücken:

$$(A + B) + C = (A + C) + B.$$

C tritt an die Stelle von B.

Mengt man z. B. 1 Grm. Zinnober mit $^1/_2$ Grm. Eisenpulver und erhitzt das Gemenge in einem trockenen Reagensglas, so setzen sich bald an dem obern kältern Theil des Glases Kügelchen von Quecksilber an. Der Zinnober ist eine Verbindung von Quecksilber und Schwefel. Beim Erhitzen des Zinnobers mit Eisen wird ersterer zersetzt, indem das Quecksilber durch das Eisen von dem Schwefel fortgedrängt wird. Es entsteht Schwefeleisen und Quecksilber wird frei.

Wenn man einen aus zwei Bestandtheilen bestehenden Körper mit einem anderen aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzten Körper zusammenbringt und es entstehen durch wechselseitigen Austausch der Bestandtheile zwei neue Körper, so nennt man den Vorgang doppelte Zersetzung, Wechselzersetzung oder Tauschzersetzung. Bezeichnen wir die beiden zusammengesetzten Körper durch (A + B) und (C + D), so lässt sich diese Art der Zersetzung durch folgendes Schema ausdrücken:

$$(A + B) + (C + D) = (A + C) + (B + D).$$

Bringt man z. B. das beim vorigen Versuche erhaltene Schwefeleisen mit Chlorwasserstoff zusammen, so wird der Schwefel durch das Chlor von dem Eisen fortgedrängt, es entsteht Chloreisen; der freigewordene Schwefel verbindet sich mit dem zu gleicher Zeit freigewordenen Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Chlorwasserstoff und}\\ \text{Schwefeleisen}\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{l}\text{Chloreisen und}\\ \text{Schwefelwasserstoff.}\end{array}\right.$$

§ 8. **Einfache und zusammengesetzte Körper.** Bei fortgesetzter Zerlegung der gleichartigen Körper in ungleichartige Bestandtheile kommt man endlich auf Stoffe, welche nach den bis jetzt bekannten Scheidungsmitteln und Scheidungsverfahren nicht mehr weiters in ungleichartige Bestandtheile zerlegt werden können.

Das Quecksilberoxyd z. B. besteht, wie wir gesehen haben, aus Quecksilber und Sauerstoff, und wir nennen dasselbe einen zusammengesetzten Körper. Da sich aber weder Quecksilber, noch Sauerstoff in andere Körper zerlegen lassen, so nennt man sie einfache Körper oder einfache Stoffe. Man theilt deshalb die Körper ein in:

a) einfache Körper, Grundstoffe oder Elemente, d. h. solche Stoffe, aus denen man nichts von dem ursprünglichen wesentlich Verschiedenes ausscheiden kann, als: Quecksilber, Sauerstoff, Schwefel, Kupfer, Gold etc. und

b) zusammengesetzte Körper oder Verbindungen, d. h. Körper, welche man in zwei oder mehrere unter sich und von dem ursprünglichen Körper verschiedene Stoffe zerlegen kann, als: Quecksilberoxyd, Kochsalz, Holz, Knochen etc.

Man kennt bis jetzt 63 einfache Körper. Die Anzahl der zusammengesetzten Körper beträgt, die ungezählten und in unbegrenzter Mannigfaltigkeit in der Pflanzen- und Thierwelt sich vorfindenden Verbindungen nicht mit eingerechnet, gegenwärtig über 6000.

Es ist möglich, dass man bei dem Fortschreiten der Wissenschaft vielleicht Mittel kennen lernen wird, durch welche manche der gegenwärtig für einfach gehaltenen Körper noch weiter zerlegt werden können. So hielt man z. B. das Kali, einen zusammengesetzten Körper, bis 1807 für einen einfachen Körper, da man bis dahin kein Mittel kannte, ihn weiter zu zerlegen. Im gedachten Jahre aber gelang es H. Davy, in starken galvanischen Strömen das Mittel aufzufinden, durch welches er das Kali sowie einige andere demselben ähnliche Körper als zusammengesetzt erkannte, und in bis dahin unbekannte Metalle und Sauerstoff zerlegte.

§ 9. **Analysis und Synthesis.** Um die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung zu ermitteln, kennt die Chemie zwei Wege, entweder scheidet sie die Bestandtheile der Verbindung einzeln ab, indem sie dieselbe nach gewissen Regeln aufhebt, oder sie verbindet die einzelnen Bestandtheile zu einem zusammengesetzten Körper. Man nennt den einen Weg die Methode der Zerlegung, die Analyse, den anderen Weg die Methode der Zusammensetzung, die Synthese. Die Methode der Synthesis gibt dem durch die Analyse gewonnenen Resultate die vollste Beweiskraft, daher sucht der Chemiker, wo nur möglich, beide Methoden für die Zusammensetzung eines Körpers in Ausführung zu bringen.

Die Analyse beschäftigt sich entweder nur mit der Qualität der Bestandtheile und heisst die qualitative Analyse, oder sie nimmt auch Rücksicht auf die Menge und ist in diesem Falle quantitative Analyse.

Es soll z. B. die Zusammensetzung des Wassers ermittelt werden.

Wenn man durch Wasser*) einen electrischen Strom leitet, erhält man ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas; das Wasser ist also eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff. Dass das Wasser nun wirklich aus diesen beiden Körpern besteht, und dass diese beiden Körper die einzigen Bestandtheile des Wassers sind, ergibt sich mit vollster Beweiskraft aus folgendem Versuch. Man verbrennt einen Strom trockenen Wasserstoffs in einem geschlossenen Ballon, der mit Sauerstoff gefüllt ist und immer neue Zufuhr dieses Gases erhält. Auf diese Weise kann man durch die Verbindung der beiden Gase eine beträchtliche Menge Wasser gewinnen.

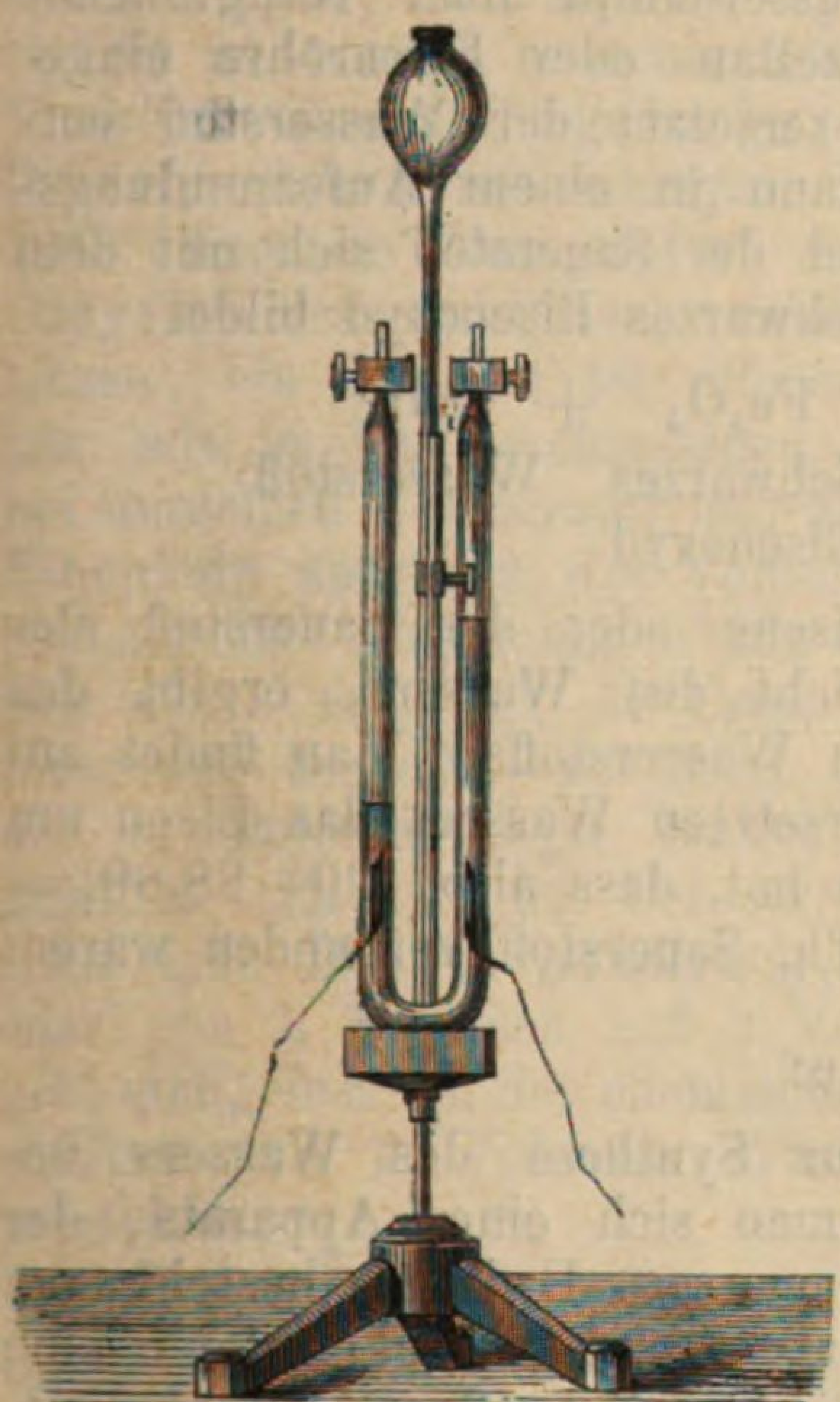
Um nun die quantitative Zusammensetzung des Wassers zu ermitteln, dienen folgende Versuche:

---

*) Das für diesen Versuch angewandte Wasser darf nicht absolut rein sein, weil es sonst den Strom nicht leitet. Zusatz einer Säure oder eines Salzes macht die Zersetzung leicht.

a. Analytische Versuche:

Fig. 1.



Bei der Zersetzung des Wassers durch den electrischen Strom scheidet sich der Wasserstoff an dem negativen Pole, der Sauerstoff an dem positiven Pole der Batterie ab. Mit Hilfe des in beistehender Figur abgebildeten Apparates (Fig. 1) können die Gase jedes für sich aufgefangen werden. Der Apparat wird bei geöffneten Hähnen mit Wasser*) so weit gefüllt, dass die beiden kürzeren Schenkel bis zu den Hähnen voll sind, die Hähne geschlossen und die am unteren Ende der Röhren eingeschmolzenen Platindrähte mit einer kräftigen galvanischen Batterie verbunden. Man beobachtet sogleich, dass stets genau doppelt soviel Wasserstoff entwickelt wird als Sauerstoff; sobald in dem einen Rohre der Wasserstoff 10 Ccm. beträgt, befinden sich im anderen Rohre 5 Ccm. Sauerstoff u. s. w. Dieser Versuch beweist die Volumzusammensetzung des Wassers aus 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas. Er lehrt aber auch zugleich durch die Volumgewichte beider die Gewichtszusammensetzung des Wassers kennen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 Vol. | Wasserstoff | = | 1 |
| | 1 „ | Sauerstoff | = | 16, |
| also wiegen | 2 Vol. | Wasserstoff | = | 2 |
| | 1 „ | Sauerstoff | = | 16 |
| | | | | 18. |

18 Theile**) Wasser bestehen also aus 2 Theil Wasserstoff ($^1/_9$) und 16 Th. Sauerstoff ($^8/_9$), oder 100 Th. Wasser enthalten 11,11 Th. Wasserstoff und 88,89 Th. Sauerstoff.

---

*) Verdünnte Schwefelsäure von dem V. G. 1,1 liefert bei der Electrolyse den Wasserstoff und Sauerstoff am leichtesten in dem scharfen Volumverhältniss von 2 : 1.

**) Wie sich aus Obigem ergibt, kann man das Mengenverhältniss, in welchem zwei Körper in einer Verbindung enthalten sind, entweder nach Volumtheilen oder nach Gewichtstheilen bestimmen. Statt Gewichtstheil pflegt man dabei nur „Theil" zu sagen. Wenn in 9 Theilen Wasser 1 Theil Wasserstoff und 8 Theile Sauerstoff enthalten sind, so heisst das: Es sind in 9 Grm. Wasser 1 Grm. Wasserstoff und 8 Grm. Sauerstoff enthalten, und ebenso 9 Loth Wasser enthalten 1 Loth Wasserstoff und 8 Loth Sauerstoff.

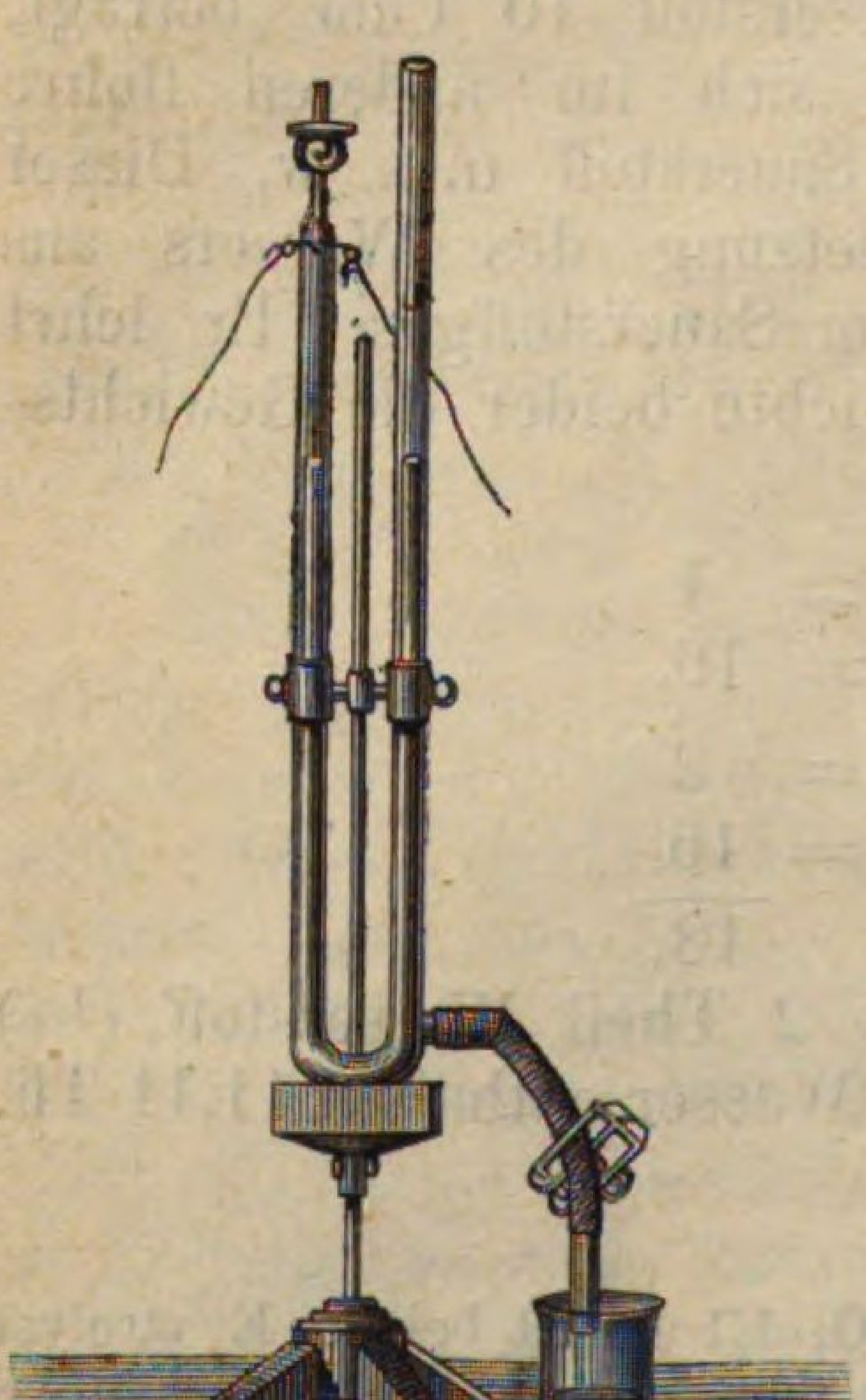
Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man die Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach durch Versuche bestimmt. Man leitet zu diesem Zwecke Wasserdampf über rothglühende Eisendrehspähne, die in einer Porzellan- oder Eisenröhre eingeschlossen sind, das Wasser wird zersetzt; der Wasserstoff entweicht im freien Zustande und kann in einem Aufsammlungsgefäss aufgefangen werden, während der Sauerstoff sich mit dem metallischen Eisen verbindet und schwarzes Eisenoxyd bildet:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $4H_2O$ + | $3Fe$ = | $Fe_3O_4$ + | $8H$ |
| Wasser | Eisen | Schwarzes Eisenoxyd | Wasserstoff |

Die Gewichtszunahme des Eisens oder der Sauerstoff des Eisenoxydes, abgezogen vom Gewicht des Wassers, ergibt das Gewicht des in diesem enthaltenen Wasserstoffs. Man findet auf diese Art, dass auf je 100 Th. zersetzten Wassers das Eisen um 88,89 Th. an Gewicht zugenommen hat, dass also 100—88,89 = 11,11 Th. Wasserstoff mit 88,89 Th. Sauerstoff verbunden waren.

b. Synthetische Versuche:

Fig. 2.



Zur Synthese des Wassers bedient man sich eines Apparats, der aus einer sog. U-Röhre besteht, an welcher der eine Schenkel unten eine verschliessbare Ausflussröhre besitzt, der andere in eine mit Hahn versehene Verjüngung ausläuft (Fig. 2). Die Röhre wird mit Quecksilber bis an den Hahn gefüllt, alsdann durch denselben Hahn ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff hineingeleitet, das Quecksilber in beiden Schenkeln durch Abfliessenlassen in gleiches Niveau gebracht und durch Verbinden der zwei unter dem Hahn eingeschmolzenen einander gegenüberstehenden Platindrähte mit einem Inductionsapparat der electrische Funken durchschlagen gelassen. Es entsteht sofort eine starke Bewegung des Quecksilbers, nach kurzer Zeit jedoch steigt es, namentlich wenn man durch Nachfüllen stets für ein gleiches Niveau in den Schenkeln Sorge trägt, bis zur Kuppe, nur geringen Raum für die entstandenen kleinen Wassertröpfchen lassend. Folglich besteht das Wasser aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff.

Will man bei diesem Versuche die Volumina der beiden Gase und das Volumen des daraus entstandenen Wassergases mit einander vergleichen, was für spätere Betrachtungen von Wichtigtigkeit ist, so hat man nur nöthig, den einen Schenkel der Röhre, in welchem das Gasgemenge sich befindet, in Ccm. einzutheilen, ihn vor dem Durchschlagen des Funkens auf irgend eine über 100° liegende Temperatur zu erwärmen,*) das Volumen des Gasgemisches abzulesen, nachdem man soviel Quecksilber abgelassen, bis dasselbe im offenen Schenkel dieselbe Höhe erreicht hat, wie in dem geschlossenen, und ebenso nach der Wasserbildung bei derselben Temperatur und gleichem Quecksilberniveau in beiden Schenkeln abermals das Volum des gebildeten Wasserdampfes zu beobachten. Angenommen das Gasgemisch hätte 60 Ccm. betragen, von denen natürlich 40 Ccm. auf Wasserstoff und 20 Ccm. auf Sauerstoff kommen, so findet man am Ende des Versuches, dass der aus ihnen erzeugte Wasserdampf nur den Raum von 40 Ccm. ausfüllt. Es hat also bei der chemischen Vereinigung der beiden Gase eine Raumverminderung, eine Contraction von 60 auf 40, oder von 3 Volumen auf 2 Volumen stattgefunden. Hieraus ergibt sich, dass bei der chemischen Vereinigung von 1 Volum Sauerstoffgas und 2 Volumen Wasserstoffgas 2 Volumen Wassergas entstehen.

Die Zusammensetzung des Wassers kann auch auf synthetischem Wege dem Gewichte nach bestimmt werden, indem man getrocknetes Wasserstoffgas über eine gewogene Menge schwach rothglühenden Kupferoxydes leitet. Das Kupferoxyd wird dadurch zu Metall reducirt und sein Sauerstoff verbindet sich mit Wasserstoff zu Wasser:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Man wägt das Kupferoxyd, das reducirte Kupfer und das entstandene Wasser. Die Gewichtsdifferenz zwischen den beiden ersten, oder der Sauerstoff des Kupferoxydes abgezogen vom Gewicht des Wassers ergibt das Gewicht des in diesem enthaltenen Wasserstoffs. Man findet auf diese Art, dass 100 Th. Kupferoxyd, 78,46 Th. Kupfer und 24,23 Th. Wasser liefern, dass also 100 — 78,46 = 21,54 Th. Sauerstoff sich mit 2,69 Th. Wasserstoff, oder was dasselbe ist, 88,89 Th. Sauerstoff mit 11,11 Th. Wasserstoff verbunden haben.

§ 10. **Gebiet der Chemie.** Die Chemie ist ein Zweig der Naturwissenschaft. Natur nennt man die Gesammtheit aller Körper, die ganze Körperwelt, Naturwissenschaft (Naturkunde) die Lehre von den Naturkörpern und Naturerscheinungen.

*) Vergl. A. W. Hofmann's „Einleitung in die moderne Chemie" 5. Auflage. S. 60.

Das Gesammtgebiet der Naturwissenschaft zerfällt in die Naturgeschichte (beschreibende Naturwissenschaft) und in die Naturlehre (Physik im weiteren Sinne). Während die erstere die Naturkörper nach ihren inneren und äusseren Formen betrachtet und ihre charakteristischen Kennzeichen hervorhebt, um sie mit deren Hilfe in ein System zu vereinigen, beschäftigt sich die Naturlehre mit den Veränderungen, welche sich an den Naturkörpern zeigen, und sucht die Gesetze zu ermitteln, nach welchen dieselben erfolgen.

Die Naturlehre zerfällt in mehrere Zweige: 1) Physik (im engern Sinne), welche die physikalischen Erscheinungen in Betracht zieht; 2) Chemie, welche sich mit den chemischen Erscheinungen beschäftigt; 3) Physiologie, welche die Functionen der einzelnen Organe der Pflanzen und Thiere und die Art ihrer Wirkung (die Lebensgesetze der Pflanzen und Thiere) zu erforschen sucht.

Während also die Physik sich mit denjenigen Veränderungen der Körper beschäftigt, welche den Stoff, die Materie der Körper unberührt lassen, sucht die Chemie gerade die Veränderungen zu erklären, welche der Stoff der Körper selbst erleidet. Da wir aber unmöglich beurtheilen können, ob durch äussere Einwirkungen der Stoff eines Körpers eine Veränderung erlitten hat, wenn uns die Eigenschaften desselben vor der Einwirkung unbekannt waren, so hat die Chemie auch die Aufgabe, die Naturkörper überhaupt, ihren Ursprung, ihre Bildung, ihr Vorkommen, ihre physikalischen Eigenschaften, ihre Zusammensetzung, ihre Gewinnung, endlich das Verhalten gegen andere Körper kennen zu lernen.

Die physikalischen Eigenschaften, zu welchen der Chemiker bei der Beschreibung eines Stoffes seine Zuflucht nimmt, betreffen den Aggregatzustand, die Gestalt, die Dichte, das optische, thermische, electrische und magnetische Verhalten, Geruch, Geschmack und Anfühlen (Einwirkung auf den Tastsinn).

§ 11. **Maass und Gewicht.** Metersystem. Die Grundlage bei allen auf das Volumen und Gewicht der Körper bezüglichen Messungen ist das französische Metersystem. Dasselbe zeichnet sich in seiner Eintheilung durch eine grosse Einfachheit aus, indem alle Theilungen durch 10 bewirkt werden, weshalb es auch Decimal-Maass und -Gewicht genannt wird. Ausserdem hat es den Vorzug vor anderen, dass die Einheiten des Gewichtes und des Raummaasses in einer einfachen Beziehung stehen, so dass man aus dem Maasse einer Flüssigkeit, deren Dichtigkeit (s. § 15) bekannt ist, ohne alle Schwierigkeit ihr Gewicht mit aller Genauigkeit berechnen kann.

Die Grundlage dieses Maasses ist die Erde selbst. Man theilte nämlich die Linie, welche man sich von einem Pole der Erde bis zum Aequator gezogen denkt, oder was dasselbe ist,

den vierten Theil eines Erdmeridians (Längegrades) in 10 Millionen Theile und nannte einen solchen Theil Meter*).

Aus diesem Längenmaasse wurde das Gewicht auf folgende Weise abgeleitet. Man nahm ein Gefäss von der Form des Würfels, welches im Innern genau 1 Centimeter lang, hoch und breit war (Cubikcentimeter), und füllte es genau mit reinem Wasser im Zustande seiner grössten Dichtigkeit (von + 4° C. Temperatur) an; das Gewicht dieser Wassermenge nannte man Gramm.

In derselben Weise verfuhr man bei dem Hohlmaasse, nur nahm man hier ein Gefäss von Würfelform, welches im Innern 1 Decimeter lang, hoch und breit war (Cubikdecimeter) und nannte die Wassermenge, welche dasselbe fasste, ein Liter. 1 Liter = 1000 Cubikcentimeter, folglich ist 1 Liter Wasser = 1000 Gramm oder 1 Kilogramm Wasser.

Durch Division mit 10 entstehen aus diesen Maassen die kleinern, durch Multiplication mit 10 die grösseren. Erstere hat man mit lateinischen, letztere mit griechischen Zahlwörtern bezeichnet. Die lateinischen Vorsatzzahlwörter für 10, 100 und 1000 sind beziehungsweise Deci-, Centi- und Milli-.

Die griechischen Vorsatzzahlwörter für 10, 100 und 1000 sind beziehungsweise Deka-, Hekto- und Kilo-.

Es gelten sonach folgende Maasse und Gewichte:

A. Längenmaasse.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kilometer . . . . . . . . . . . | km. | = | 1000 Meter, |
| Hektometer . . . . . . . . . . . | hm. | = | 100 „ |
| Dekameter . . . . . . . . . . . | dkm. | = | 10 „ |
| Meter . . . . . . . . . . . . | m. | = | 1 „ |
| Decimeter . . . . . . . . . . . | dcm. | = | 1/10 „ |
| Centimeter . . . . . . . . . . . | cm. | = | 1/100 „ |
| Millimeter . . . . . . . . . . . | mm. | = | 1/1000 „ |

B. Flächenmaasse.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hektar . . . . . . . . . . . . | ha. | = | 10,000 Quadratmeter, |
| Quadratdekameter oder Ar . . . . | a. | = | 100 „ |
| Quadratmeter . . . . qm. oder | □m. | = | 1 „ |
| Quadratdecimeter . . qdm. „ | □dcm. | = | 1/100 „ |
| Quadratcentimeter . . qcm. „ | □cm. | = | 1/10000 „ |
| Quadratmillimeter . . qmm. „ | □mm. | = | 1/1000000 „ |

C. Hohl- und Körpermaasse.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kiloliter, Kubikmeter oder Stere | cm. oder st. | = | 1000 Liter, |
| Hektoliter . . . . . . . . . | hl. | = | 100 „ |
| Dekaliter . . . . . . . . . | dkl. | = | 10 „ |
| Liter oder Kubikdecimeter . . | l. | = | 1 „ |
| Deciliter . . . . . . . . . | dcl. | = | 1/10 „ |
| Centiliter . . . . . . . . . | cl. | = | 1/100 „ |
| Milliliter oder Kubikcentimeter | ml. od. ccm. | = | 1/1000 „ |

*) Spätere genauere Bestimmungen haben gezeigt, dass die alten Messungen nicht genau waren und das Meter ist desshalb nicht ganz, obgleich sehr nahe 1/10,000,000 jener Entfernung. Der Werth des metrischen Systems hängt indess durchaus nicht von dem Verhältniss der Längeneinheit zum Erdumfang ab. Das Normalmeter ist die Länge des Platinstabes, welcher sorgfältig in Paris aufbewahrt wird und von dem sich eine Copie im Besitze der preuss. Regierung befindet, die für Deutschland als Urmaass gilt.

D. Gewichte.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kilogramm | kg. | = | 1000 Gramm. |
| Hektogramm | hg. | = | 100 „ |
| Dekagramm | dkg. | = | 10 „ |
| Gramm | g. | = | 1 „ |
| Decigramm | dcg. | = | $^1/_{10}$ „ |
| Centigramm | cg. | = | $^1/_{100}$ „ |
| Milligramm | mg. | = | $^1/_{1000}$ „ |

10 Gramm heissen auch ein Neuloth, $^1/_2$ Kilogramm ein Pfund, 50 Kilogramm ein Centner und 1000 Kilogramm eine Tonne.

(1 Meter = 3,4 bayer. Fuss, 56 Kilogramm = 100 bayer. Pfund, 107 Liter = 100 bayer. Maass.)

Wägen. Eine gute Wage soll bei gleicher Belastung der Wagschalen eine horizontale Stellung zeigen, aber bei einem kleinen Uebergewichte einer Seite einen grossen Ausschlag geben. Um die Abstumpfung der Schneiden der Wagebalken soviel als möglich zu verhüten (wodurch die Reibuug sich vermehren und dadurch die Wage an Empfindlichkeit verlieren würde), ist bei chemischen Wagen eine Vorrichtung (Arretirung) angebracht, welche erlaubt, den Wagbalken zu heben; die Schneiden werden dadurch von ihrer Unterlage entfernt und die Wage kommt in Ruhe.

Beim Wägen sind zwei Fälle zu unterscheiden. Es ist entweder ein Gewicht gegeben, und ein Körper wird gesucht; oder es ist ein Körper gegeben und ein Gewicht wird geesucht. Wenn z. B. ein Grm. Schwefel abgewogen werden soll, so ist ein bestimmtes Gewicht, nämlich ein Grm., gegeben, und es soll von einem gewissen Körper, nämlich dem Schwefel, eine gleiche Menge bestimmt werden. Eine andere Aufgabe ist es, wenn ein Körper, etwa ein Stück Eisen, gegeben ist und nun dessen unbekanntes Gewicht gesucht werden soll.

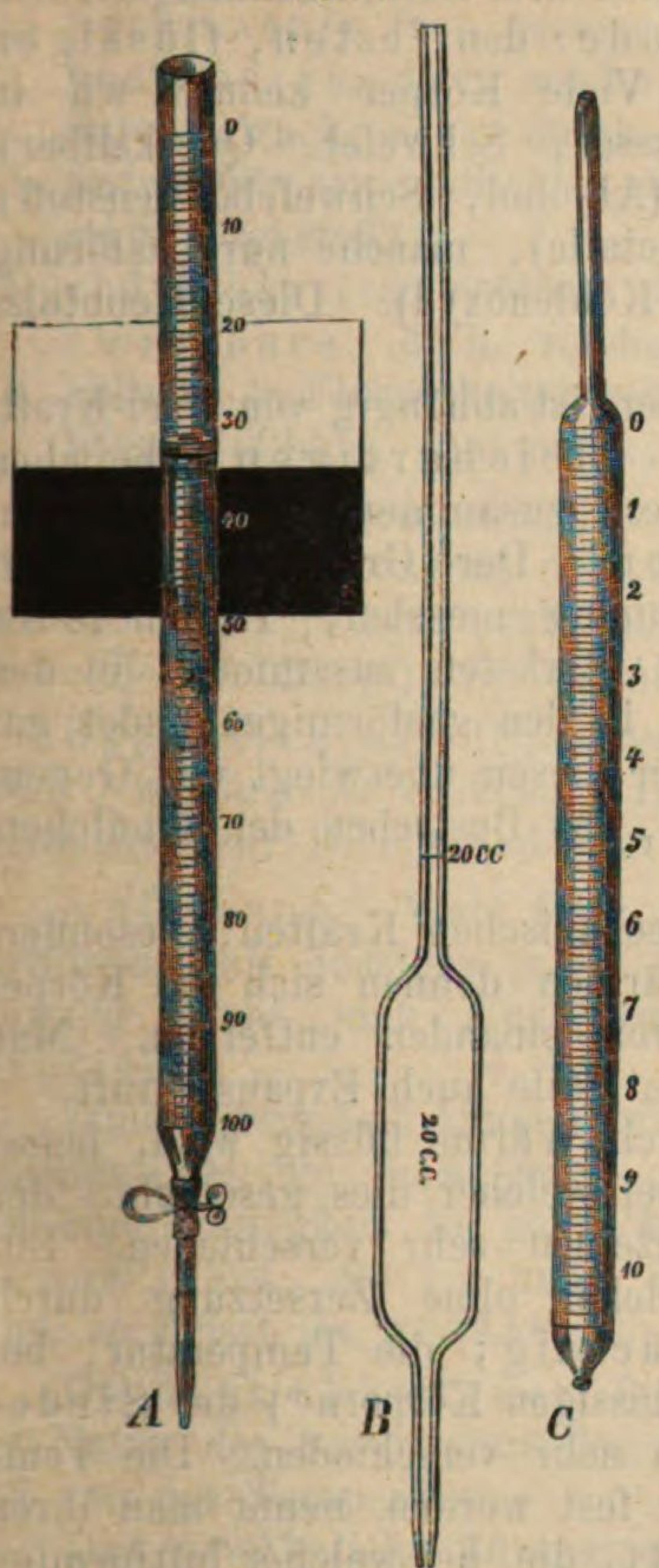
Liegt eine Aufgabe der letzteren Art vor, so müssen, um rasch zum Ziele zu gelangen, die Gewichtsstücke, die man hat, einen zusammenhängenden Theil folgender Reihe bilden: 1,1,2,5 Milligramm, 1,1,2,5 Centigramm, 1,1,2,5 Decigramm, 1,1,2,5 10,10,20,50,100 Gramm. Die Gewichte, welche in der Regel in einem Kasten enthalten sind, der für jedes einzelne derselben ein besonderes Fach hat, müssen nun stets der Reihe nach vorwärts oder rückwärts schreitend benutzt werden, wobei sich von selbst versteht, dass man von zwei gleichen Gewichten manchmal das eine zu überschlagen hat. Angenommen, das Gewicht des gegebenen Körpers sei 6,75 Gramm, so wird folgendermassen verfahren: Zuerst setzt man auf die Wagschale dasjenige Gewicht, welches man für möglichst wenig grösser hält als das richtige. Gesetzt, man nähme 1 Gramm, so würde man folgendermassen fortzufahren haben: 1 in den Kasten, 2 auf die Wagschale, 2 in den Kasten, 5 auf die Wagschale, 5 in den Kasten, 10 auf die Wagschale, 10 in den Kasten, 5 auf die Wagschale, 2 auf die Wagschale, 2 in den Kasten, 1 auf die Wagschale, 0,5 auf die Wagschale, 0,2 auf die Wagschale, 0,1 auf die Wagschale, 0,1 in den Kasten, 0,05 auf die Wagschale.

Messen. Gemessen werden in der Regel nur Flüssigkeiten und Gase. Zum Messen von Flüssigkeiten bedient man sich für gewöhnlich graduirter conischer oder cylindrischer Gefässe von Glas, Porzellan oder Zinn. Beim Gebrauch hält oder stellt man dieselben immer so, dass sie vertikal stehen.

Zu genauen Messungen bedient man sich des Messkolbens, der Bürette oder der Pipette.

1. Der Messkolben ist ein kugelartiges mit einer engeren Mündung, dem Halse, versehenes Gefäss von Glas. An der unteren Hälfte des Halses befindet sich eine Marke, welche angibt wie viel das Gefäss Wasser fasst. Man hat solche Kolben, die 200, 250, 500, 1000 und 2000 Ccm. Wasser fassen. Die Temperatur, bei welcher der Rauminhalt des Kolbens bestimmt wurde, ist bei der Marke angegeben und muss bei der Anwendung desselben berücksichtigt werden. Beim Gebrauche stellt man den Messkolben auf eine horizontale Tischplatte und füllt ihn soweit mit der zu messenden Flüssigkeit an, bis der unterste Punkt der dunklen Zone am Flüssigkeitsrande genau mit der markirenden Linie zusammenfällt.

Fig. 3.




2. Die **Bürette** (Fig. 3 A) besteht aus einer cylindrischen Glasröhre, die in $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$ oder 1 Ccm. getheilt ist. Ihr unteres Ende ist in eine angeschwellte Spitze ausgeblasen, über welche eine vulkanisirte Kautschukröhre gestülpt ist. In das untere Ende der Kautschukröhre ist eine in eine Spitze ausgezogene Glasröhre eingesteckt. Die Kautschukröhre wird durch eine elastische Klemme oder einen Questchhahn geschlossen. Beim Gebrauche füllt man die Bürette von oben ziemlich voll, öffnet dann, nachdem man sich von der vertikalen Stellung der Bürette überzeugt hat, rasch und vollständig den Quetschhahn und lässt die Flüssigkeit bis zur oberen Marke abfliessen. Das richtige Ablesen ist bei den Büretten von grosser Wichtigkeit. Man hat dabei zunächst darauf zu sehen, dass das Auge mit der Flüssigkeit in einer Ebene liegt, ferner muss man auf die Capillarität der Flüssigkeit Rücksicht nehmen, da diese die Ablesung sehr erschwert, denn es sieht der obere Rand je nach den ihn umgebenden Gegenständen wesentlich verschieden aus. Es ist am besten, sich ein viereckiges Blatt von steifem, weissem Papier halb mit schwarzem Glanzpapier zu bekleben und dieses dann beim Ablesen hinter die Bürette und mit dem schwarz-weissen Rand einige Millimeter unter den Flüssigkeitsrand zu halten. Man liest alsdann am untern Rande der schwarzen Zone ab.

3. Die **Pipette** oder **Saugröhre** dient dazu, um eine bestimmte Menge einer Flüssigkeit aus einem Gefässe herauszunehmen und es in ein anderes zu bringen. Man hat solche Pipetten, die nur eine Marke haben, also die nur eine bestimmte Quantität Flüssigkeit aufnehmen können und solche, die von 1 zu 1 oder von 10 zu 10 Ccm. getheilt sind. Die ersteren (Vollpipetten, Fig. 3 B), bestehen aus einer Glasröhre, welche in der Mitte eine birnförmige oder cylinderförmige Erweiterung besitzt. Die letzteren (Messpipetten, Fig. 3 C) sind cylindrisch und auf der Länge getheilt. Sie sind eigentlich Büretten, deren Ausfluss durch den Druck des Fingers regulirt wird. Das Füllen der Pipette geschieht, indem man die Spitze derselben in die Flüssigkeit eintaucht, dann am oberen Ende saugt, bis die Flüssigkeit über der Marke steht, und nun die obere Oeffnung mit dem befeuchteten Zeigefinger verschliesst; hierauf lässt man, während man die Pipette völlig vertikal hält, durch Lüften des Zeigefingers genau bis zur Marke Flüssigkeit abfliessen. Die entleerte Pipette legt man zuletzt an die nasse Glaswand an, wodurch der Rest der Flüssigkeit vollends heraustritt. Man gebraucht Pipetten von 1, 5, 10, 20, 50, 100 Ccm. Inhalt.

Zum Messen der Gase bedient man sich starker Cylinder oder Glocken, oder an einem Ende zugeschmolzener Röhren von Glas. Ausser der Temperatur und dem richtigen Ablesen der Oberfläche der Flüssigkeit (Quecksilber oder Wasser), mit welcher das Gas von der atmosphärischen Luft abgesperrt ist, kommen hier noch der Druck, unter dem das Gas sich befindet, und der Feuchtigkeitsgrad in Betracht (s. Wasserstoff).

§ 12. **Aggregatzustand.** Es gibt drei Zusammenhangsformen der Körper oder Aggregatzustände: den festen, flüssigen und luft- oder gasförmigen. Viele Körper kennen wir in allen drei Aggregatzuständen (Wasser, Schwefel, Quecksilber), viele nur gasförmig und flüssig (Alkohol, Schwefelkohlenstoff), viele nur flüssig und fest (viele Metalle), manche nur gasförmig (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd). Diese Kenntniss hängt von unsern Hilfsmitteln ab.

Der Aggregatzustand eines Körpers ist abhängig von einer Kraft, welche zwischen seinen kleinsten gleichartigen Theilchen wirksam ist und durch welche diese zusammengehalten werden. Diese Kraft nennt man Cohäsion. Der Grad derselben ist durch den Widerstand bei der Trennung messbar. In den festen Körpern hängen die Theilchen am stärksten zusammen, in den flüssigen sehr viel schwächer, und in den gasförmigen findet gar keine Cohäsion mehr statt, d. h. bei diesen überwiegt der Gegensatz der Cohäsion: die Expansion, das Bestreben der Theilchen, sich von-einander zu entfernen.

Der Cohäsion wirkt, ausser mechanischen Kräften, besonders die Wärme entgegen. Durch Erwärmen dehnen sich die Körper aus, indem sich die Theilchen von einander entfernen. Man nennt deshalb die Wärme in diesem Falle auch Expansivkraft.

Ein fester Körper, welcher durch Wärme flüssig wird, heisst schmelzbar; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, der Schmelzpunkt, ist bei den einzelnen sehr verschieden. Ein fester oder flüssiger Körper, welcher ohne Zersetzung durch Wärme gasförmig wird, heisst flüchtig; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, heisst bei flüssigen Körpern*) der Siedepunkt, und ist bei den einzelnen sehr verschieden. Die Temperatur, bei welcher flüssige Körper fest werden, nennt man ihren Gefrier- oder Erstarrungspunkt, die, bei welcher luftförmige Körper sich in Flüssigkeiten verwandeln, ihre Verdichtungs-Temperatur.

Während der Schmelzpunkt eines Körpers bei Vermehrung des Druckes um selbst mehrere Atmosphären sich nur wenig ändert, so dass man in der Regel von der Betrachtung dieses Druckes absehen kann, ändert sich der Siedepunkt bei Veränderung des Luftdrucks sehr beträchtlich, d. h. er steigt und fällt mit diesem.

Wenn ein fester Körper flüssig, ein fester oder flüssiger gasförmig wird, so wird Wärme gebunden (latent), d. h. die Wärme verschwindet für das Gefühl und den Thermometer; und im umgekehrten Fall wird Wärme frei.

---

*) Einige feste Körper gehen unter gewöhnlichem Druck sogleich in den Gaszustand über, ohne vorher flüssig geworden zu sein, wie dieselben auch umgekehrt im Gaszustand abgekühlt gleich fest werden (Arsen, Quecksilberchlorür, Ammoniumchlorid).

Die Gase unterscheidet man in:

a) permanente (von permanere = verharren, verbleiben), oder beständige, d. h. solche, welche bisher noch nicht, weder durch Druck noch durch Erkältung zu Flüssigkeiten oder festen Körpern verdichtet werden konnten (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff);

b) coërcible (von coërcere = einschränken, einzwängen), oder zwingbare, d. h. solche, welche durch Druck oder Erkältung in Flüssigkeiten oder feste Körper verwandelt werden können (Chlor, Ammoniak, Kohlensäureanhydrid).

Der Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen ist nur ein relativer; Dämpfe nennt man die coërciblen Gase, welche schon bei einer Temperatur von über $0^0$ flüssig werden (Wasser-, Schwefel-, Joddampf); für chemische Betrachtungen sind sie gleich.

Expansivkraft (Spannung, Tension) der Gase heisst der Druck, welchen sie ausüben. Ihr Volumen steht im umgekehrten Verhältniss zur Dichte und zum Druck (Mariotte'sches Gesetz).

Auflösung. Viele feste und gasförmige Körper werden in Berührung mit flüssigen (z. B. Wasser) gleichfalls flüssig; diesen Vorgang nennt man Auflösung, bei den Gasen auch Absorption.

Eine Flüssigkeit kann unter bestimmten Umständen nur eine bestimmte Menge eines festen oder gasförmigen Körpers auflösen. Hat eine Flüssigkeit die ganze Menge des festen oder gasförmigen Körpers gelöst, die sie unter den gegebenen Bedingungen lösen kann, so heisst sie gesättigt.

Die Löslichkeit der festen Körper ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels, von der des zu lösenden Körpers und von der Temperatur.

Das gewöhnliche Lösungsmittel ist das Wasser, häufig benützte sind noch der Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. In Wasser lösen sich die meisten Säuren, Salze, viele Oxyde, Chloride etc. Alcohol löst eine Reihe anderer Salze, viele organische Körper, die Harze, Alkaloïde u. s. f. Der Aether und Schwefelkohlenstoff lösen die Fette, den Schwefel, das Jod etc. Während es für manche Körper 3, 4 und mehr Lösungsmittel gibt, sind andere auf eins beschränkt, und für wieder andere existirt keines; so kann der Kohlenstoff in keinem bekannten Lösungsmittel gelöst werden.

Für die Metalle gibt es, wenn wir die Fähigkeit des flüssigen Quecksilbers Metalle aufzunehmen (Amalgame) ausnehmen, strenge genommen kein Lösungsmittel. Wenn solche zu existiren scheinen, so sind dies doch nur chemische Reactionen, die mit der Bildung löslicher Verbindungen ablaufen. Ein Stückchen Natrium verschwindet im Wasser und Zink in Salzsäure; aber in den entstandenen Flüssigkeiten sind diese beiden Metalle nicht mehr als

solche gelöst, denn entfernt man durch Abdampfen das flüchtige Lösungsmittel, so bleibt im ersten Falle Natriumhydroxyd, im zweiten Zinkchlorid zurück.

Die Löslichkeit der Körper wächst nahezu immer mit Zunahme der Temperatur, mit Erniedrigung derselben nimmt sie ab; nur ausnahmsweise hat die Höhe der Temperatur keinen Einfluss auf die Menge des lösbaren Stoffes oder wird die Löslichkeit durch die Erhöhung der Temperatur vermindert. Die Zunahme der Löslichkeit ist bald der Temperatur proportional, bald nicht.

| | | | Zunahme für 20° C. |
|---|---|---|---|
| 100 Th. Wasser lösen bei | 0° C. | 29,23 Th. Kaliumchlorid | |
| „ „ „ „ „ | 20° C. | 34,70 „ „ | 5,47 Th. |
| „ „ „ „ „ | 40° C. | 40,18 „ „ | 5,48 „ |
| „ „ „ „ „ | 60° C. | 45,66 „ „ | 5,48 „ |

Beim Kaliumchlorid wächst also die Löslichkeit proportional der Temperatur, die Zunahme beträgt für 20° C. 5,48 Theile des Salzes.

| | | | Zunahme für 20° C. |
|---|---|---|---|
| 100 Th. Wasser lösen bei | 0° C. | 13,32 Th. Kaliumnitrat | |
| „ „ „ „ „ | 20° C. | 31,70 „ „ | 18,38 Th. |
| „ „ „ „ „ | 40° C. | 63,97 „ „ | 32,27 „ |
| „ „ „ „ „ | 60° C. | 110,33 „ „ | 46,36 „ |

In diesem Falle steigt die Löslichkeit in höherem Grade als die Temperatur, und während Wasser von 0° C. nur 13,32 Th. in 100 gelöst enthält, nimmt eine gleiche Menge Wasser von 60° C. mehr als die achtfache Menge auf.

Die beiden Beispiele zeigen auch, dass man die Angabe der Löslichkeit immer auf 100 Th. des Lösungsmittels bezieht; die Zahl, welche angibt, wie viel Theile des Körpers in 100 Th. Flüssigkeit bei t° gelöst werden, ist der Löslichkeitscoëfficient bei t° C.

Kühlt man eine gesättigte wässrige Lösung ab, so scheidet sich von dem gelösten Körper eine entsprechende Menge ab. Die über dem ausgeschiedenen Körper stehende Flüssigkeit wird Mutterlauge genannt. Aus dieser kann, wenn nicht die ganze Menge des Körpers ausgeschieden oder auskrystallisirt ist, durch Verdunsten eine abermalige Ausscheidung, unter Umständen eine dritte u. s. w. erhalten werden.

Häufig kommt es vor, dass die Temperatur sinkt, ohne dass sich der Ueberschuss des löslichen Körpers, der sich ausscheiden sollte, wirklich ausscheidet. Die Flüssigkeit enthält dann eine grössere Menge dieses Körpers, als sie enthalten würde, wenn die Lösung direkt bei dieser Temperatur gemacht worden wäre. Lösungen dieser Art nennt man übersättigte Lösungen.

Wird eine übersättigte Lösung bewegt, mit einem Glasstab oder Krystall etc. berührt, so erstarrt gewöhnlich die ganze Masse, oder es scheidet sich mindestens in wenigen Secunden ein Haufwerk von Krystallen ab.

Diese Erscheinung lässt sich durch den Versuch mit einer heissgesättigten Lösung von Natriumsulfat veranschaulichen; man füllt dieselbe in ein Glas und lässt sie unter ganz ruhigem Stehen, geschützt vor Staub und Luftbewegung etc. erkalten. Berührt man die Lösung hierauf mit einem Glasstab, so krystallisirt sie augenblicklich.

Ist eine Flüssigkeit mit einem Körper gesättigt, so kann sie noch einen andern auflösen. Lässt man eine derartige Lösung erkalten oder verdunsten, so scheidet sich zunächst derjenige Körper aus, welcher am schwersten löslich ist, weil er die grössere Menge des Lösungsmittels bedarf, und diejenige Quantität desselben nicht mehr vorfindet, welche für ihn erforderlich ist, um sich in Lösung zu erhalten, während der leichter lösliche Körper eine geringere Menge des Lösungsmittels in Anspruch nimmt, um in Lösung verbleiben zu können. Dieses Verhalten wird häufig zu Reindarstellung der Körper, insbesondere der krystallisirbaren benutzt, indem es in vielen Fällen leicht gelingt, dieselben auf solche Weise von beigemengten fremden Substanzen zu befreien.

In manchen Fällen wird die Lösung des zweiten Körpers durch die Gegenwart des schon in Lösung befindlichen Körpers erhöht. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt man an, dass aus den ursprünglich vorhandenen Körpern durch doppelte Zersetzung neue gebildet wurden.

So oft man zwei Salze in Lösung zusammen bringt, findet unabhängig von ihrer Löslichkeit eine doppelte Zersetzung statt, indem zwischen den negativen und positiven Radicalen ein Austausch vor sich geht.

Befindet sich unter den neugebildeten Salzen ein unlösliches, so wird es niedergeschlagen. Sind alle Salze löslich, so bleiben sie sämmtlich in Lösung und ihre Bildung entgeht der Beobachtung, wenn sich nicht unter den neu entstandenen Salzen eines vorfindet, das in seiner Farbe von den ursprünglichen verschieden ist. In solchen Fällen sind oft die Löslichkeitsverhältnisse brauchbar, um die stattgefundene Zersetzung zu constatiren.

Bei der Einwirkung von Kaliumchlorid auf Natriumsulfat z. B. entsteht ein Gemenge dieser Salze mit Kaliumsulfat und Natriumchlorid:

$$\underset{\text{Kaliumchlorid.}}{4\,KCl} + \underset{\text{Natriumsulfat.}}{2\,Na_2SO_4}$$

$$= \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{2\,KCl} + \underset{\text{Natriumchlorid.}}{2\,NaCl}$$

Für 5,82 g eines Gemenges von Kaliumchlorid und Natriumsulfat, das nach den atomistischen Verhältnissen dargestellt ist, berechnet sich die Menge Wasser, welche zur Lösung desselben bei 12° C. erforderlich ist, zu 20,8 g, für 5,82 g eines Gemenges der in vorstehender Gleichung sich rechts vom Gleichheitszeichen befindlichen vier Salze dagegen zu 27,5 g.

Führt man den Versuch wirklich aus, so findet man, dass 20,8 g Wasser zur Lösung von 5,82 g eines Salzgemenges von Kaliumchlorid und Natriumsulfat nicht hinreichen, dass man vielmehr noch 6,7 g, also im Ganzen 27,5 g Wasser hinzubringen muss, um volle Lösung zu bewerkstelligen. Ebenso umgekehrt, wie gesättigte Lösungen von Kaliumchlorid und Natriumsulfat gemischt werden, hört das Gemenge auf eine klare Lösung zu sein, es scheidet sich eine bedeutende Menge eines krystallisirten Salzes aus. Hieraus geht klar hervor, dass bei der Einwirkung von Kaliumchlorid auf Natriumsulfat wirklich ein Austausch der Bestandtheile in der durch vorstehende Gleichung ausgedrückten Weise stattfindet.

Die Löslichkeit der Gase ist zunächst abhängig von der Natur der Flüssigkeit und der des Gases. Von weiterem Einfluss sind dann als Momente, die ausserhalb liegen, die Temperatur und der Druck, der auf dem zu lösenden Gase lastet.

Die Menge Gas, welche eine Flüssigkeit aufnehmen (absorbiren) kann, wird durch Erhöhung der Temperatur verringert

und durch Verstärkung des Druckes vergrössert. Innerhalb gewisser Grenzen des Druckes ist die absorbirte Gasmenge dem Drucke proportional, d. h. einer zwei-, drei-, viermaligen Zunahme desselben entspricht auch eine zwei-, drei-, viermalige Gewichtszunahme des gelösten Gases.

Das auf 0° und normalen (760$^{mm}$) Barometerstand reducirte Gas, welches von einem Volum einer Flüssigkeit bei dem genannten Drucke absorbirt wird, heisst der Absorptionscoëfficient; z. B. wenn 0,0193 bei 20° der Absorptionscoëfficient von Wasserstoff zu Wasser ist, so heisst das, 1 Volum Wasser nimmt bei 20° nur 0,0193 Vol. Wasserstoff von 0° und 760$^{mm}$ Druck auf. Bei 1520$^{mm}$ = 2 Atmosphärendruck wird der Absorptionscoëfficient das Doppelte = 0,0386 sein u. s. f.

Die Absorptions-Coëfficienten verschiedener Gase für Wasser bei 0° und 15° finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| | bei 0° C. | bei 15° C. |
|---|---|---|
| Wasserstoff . . . . . | 0,019 | 0,019 |
| Stickstoff . . . . . . | 0,020 | 0,015 |
| Atmosphärische Luft . . | 0,025 | 0,018 |
| Aethyl . . . . . . . | 0,032 | 0,022 |
| Kohlenoxydgas . . . . | 0,033 | 0,024 |
| Sauerstoff . . . . . . | 0,041 | 0,030 |
| Grubengas . . . . . | 0,055 | 0,039 |
| Methyl . . . . . . | 0,087 | 0,051 |
| Oelbildendes Gas . . . | 0,256 | 0,161 |
| Kohlensäureanhydrid . . | 1,797 | 1,002 |
| Chlor . . . . . . . | fest | 2,368 |
| Schwefelwasserstoff . . . | 4,371 | 3,233 |
| Schwefligsäureanhydrid . | 68,861 | 43,564 |
| Chlorwasserstoffsäure . . | 505,800 | 457,800 |
| Ammoniak . . . . . | 1148,000 | 782,700 |

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, haben die coërciblen Gase im Allgemeinen einen grösseren Absorptions-Coëfficienten als die permanenten.

Wenn eine Flüssigkeit nicht mit einem, sondern mit einem Gemenge mehrerer Gase in Berührung ist, so absorbirt sie von jedem der Gase soviel, als ob das Gas allein mit dem ihm im Gemenge zukommenden Theil des Druckes vorhanden wäre.

Die atmosphärische Luft z. B. ist ein Gemenge von zwei Gasen, Sauerstoff und Stickstoff, in welchem Sauerstoff und Stickstoff im Verhältniss von $^1/_5$ zu $^4/_5$ stehen.

Der Absorptionscoëfficient des Sauerstoffs bei 15° C. = 0,0299;
" " " " Stickstoffs bei 15° C. = 0,0148.

Da in der atmosphärischen Luft das Fünftel Sauerstoff nur $^1/_5$ des atmosphärischen Drucks ausübt, während die vier Fünftel Stickstoff $^4/_5$ des atmo-

sphärischen Druckes ausüben, so absorbirt 1 Volum Wasser, wenn es mit Luft in Berührung ist $\frac{0,0299}{5} = 0,0059$ Sauerstoff und $\frac{0,0143}{5} . 4 = 0,0116$ Stickstoff. Die im Wasser absorbirte Luft besteht demnach aus etwas mehr als ein Drittel Sauerstoff und zwei Drittel Stickstoff.

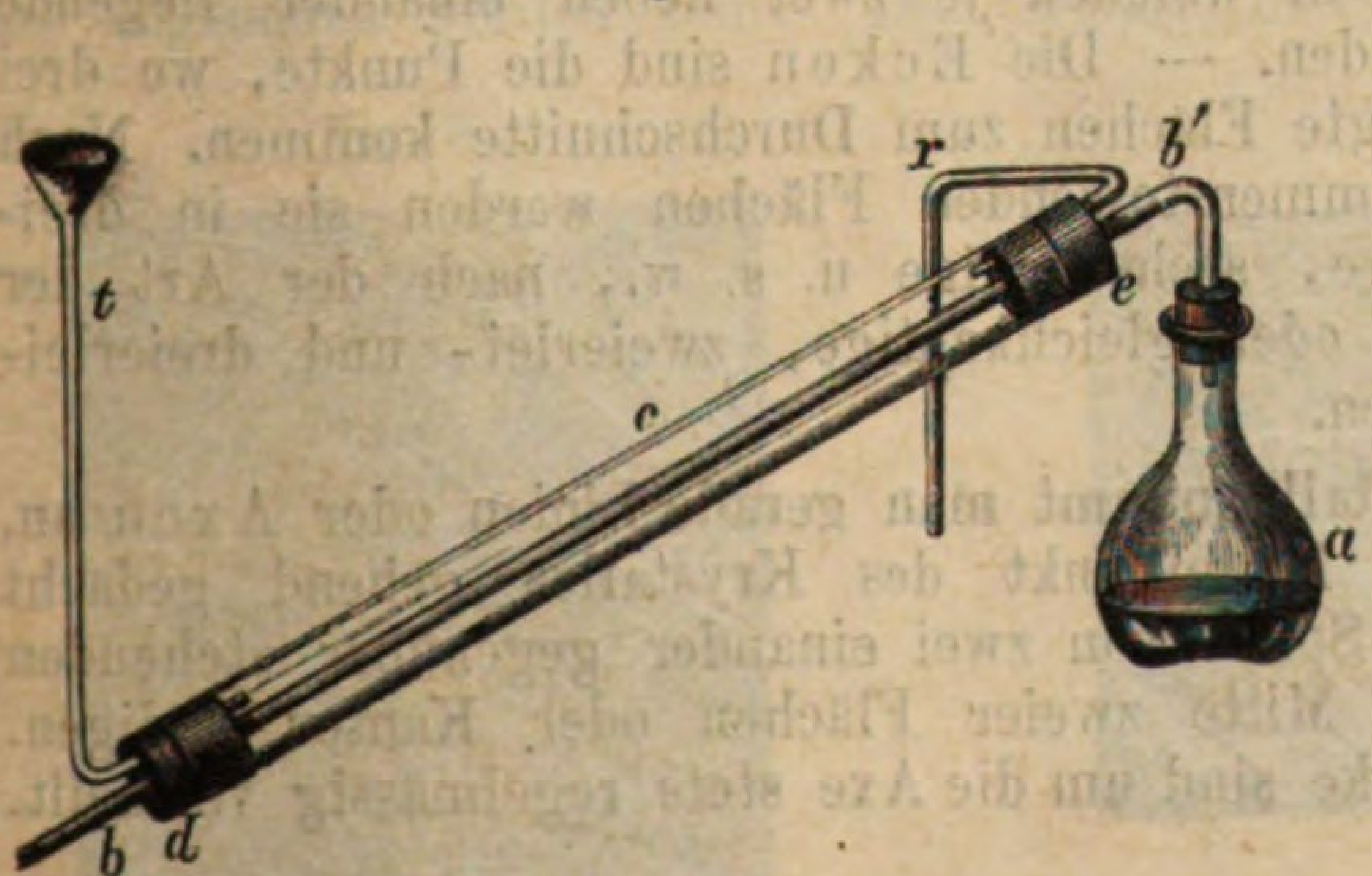
Wasser, welches irgend ein Salz gelöst enthält, absorbirt gewöhnlich weniger Gas als reines. Deshalb begünstigt der Zusatz löslicher Salze das Freiwerden absorbirter Gase.

Die Absorption ist stets von Wärmeentwicklung und Volumvermehrung der absorbirenden Flüssigkeit verbunden.

**Destillation** ist diejenige Operation, mittelst welcher eine Flüssigkeit in Dampf verwandelt, der Dampf aber wieder durch Abkühlung verdichtet, d. h. in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand zurückgeführt wird. Ihr Zweck ist, einen festen, in einer Flüssigkeit aufgelösten, nicht flüchtigen Körper von dem Lösungsmittel unter gleichzeitiger Gewinnung des letzteren zu trennen oder zwei (oder mehrere) Flüssigkeiten, welche bei verschiedener Temperatur in Dampf übergehen, von einander zu scheiden. Die zu dieser Operation angewendeten Apparate, **Destillir-Apparate**, bestehen aus drei Theilen, in dem einen, der **Blase** oder dem **Destillirkolben**, geht die Flüssigkeit in Dampf über, im anderen, dem **Kühlapparat**, verdichtet sich der Dampf; der dritte Theil hat den Zweck, die beiden ersterwähnten in Verbindung zu setzen; er kann die Form eines Aufsatzes, eines **Helms** haben, oder besteht nicht selten auch nur aus einem gebogenen Rohr.

Um kleinere Mengen einer Flüssigkeit zu destilliren, kann man mit Vortheil den nachstehend abgebildeten Apparat, (Fig. 4) anwenden. In dem Destillirkolben a wird die zu destillirende Flüssigkeit in Dampf verwandelt, welcher in ein Glasrohr bb' entweicht, Das Glasrohr bb' ist umgeben von einem weiteren aus Glas oder Blech hergestellten Rohr c, welches an beiden Enden mit dichtschliessenden Korken, durch welche das Rohr bb' hindurchgeht, verschlossen ist. Durch den untern Kork d geht noch das Trichterrohr t und durch den Kork e das abwärts gebogene Rohr r. Das Rohr c wird durch den Trichter t mit kaltem Wasser gefüllt, dasselbe steigt allmählig in c auf und umgibt das Rohr bb', bis es endlich durch das Rohr r in ein untergesetztes Gefäss abfliesst. Im obern Theil von c bei e wird das Wasser durch den Dampf erwärmt, es wird also warmes Wasser abfliessen, während unten bei d stets kaltes zufliesst und den letzten Rest der Dämpfe niederschlägt.

Fig. 4.



Sublimation. Was die Destillation für flüssige, das ist die Sublimation für feste Körper. Sie ist die Ueberführung eines flüchtigen festen Körpers in Dampf, und die Verdichtung des Dampfes durch Abkühlung zu dem ursprünglichen festen Körper. Die Sublimation hat zum Zweck, einen flüchtigen festen Körper von einem nicht flüchtigen oder weniger leicht flüchtigen zu trennen.

§ 13. **Gestalt.** Die meisten gleichartigen Körper, seien es einfache Stoffe oder Verbindungen, bilden, wenn sie aus dem flüssigen (geschmolzenen oder aufgelösten) oder gasförmigen Zustand in den festen übergehen, bestimmte regelmässige, durch ebene, gesetzmässig zu einander geneigte Flächen begrenzte Gestalten, die in einer geradlinigen Anordnung der kleinsten Theilchen ihren Grund haben. Ein solcher Körper, der also eine bestimmte, durch das Wesen des ihn zusammensetzenden Stoffes bedingte, regelmässige Form besitzt, heisst Krystall*). Hat bei diesem Uebergang eine solche regelmässige Anordnung nach bestimmten Richtungen nicht stattgefunden, so heisst ein solcher Körper amorph (gestaltlos). Manche Körper lassen sich sowohl krystallisirt als amorph erhalten.

An jedem Krystalle sehen wir Flächen, Kanten und Ecke. Man nennt sie Begrenzungsstücke des Krystalls. — Die Flächen oder die den Krystall umschliessenden Ebenen unterscheidet man nach der Zahl ihrer Seiten in Dreiecke (gleichseitige, gleichschenklige und ungleichseitige), Vierecke (Quadrate, Rechtecke, Rhomben, Rhomboïde, Deltoïde, Trapeze, Trapezoïde), symmetrische Fünfecke, regelmässige und symmetrische Sechs-, Acht- und Zwölfecke. Die Kanten sind diejenigen Linien, in welchen je zwei neben einander liegende Flächen sich schneiden. — Die Ecken sind die Punkte, wo drei oder mehrere geneigte Flächen zum Durchschnitte kommen. Nach der Zahl der zusammenstossenden Flächen werden sie in dreiflächige, vierflächige, sechsflächige u. s. w., nach der Art der Kanten in einerlei- oder gleichkantige, zweierlei- und dreierleikantige unterschieden.

In jedem Krystalle nimmt man gerade Linien oder Axen an, welche durch den Mittelpunkt des Krystalles gehend gedacht werden und in der Spitze von zwei einander gegenüber stehenden Ecken oder in der Mitte zweier Flächen oder Kanten endigen. Die Begrenzungsstücke sind um die Axe stets regelmässig vertheilt.

---

*) Zur Bildung von schönen Krystallen ist durchaus erforderlich ein sehr langsamer Uebergang der Körper in den festen Aggregatzustand, also eine langsame Temperaturerniedrigung, oder, wenn die Körper durch Verdampfung des Lösungsmittels krystallisirt erhalten werden sollen, eine langsame Verdunstung. Ferner muss die zu krystallisirende Masse in Ruhe erhalten werden.

Die Begrenzungsstücke, wie auch die Axen, sind an einem Krystalle entweder gleichartig oder ungleichartig. Zur Bestimmung der Krystallgestalten werden dieselben in eine solche Lage gebracht, dass eine bestimmte Axe, welche man die Haupt-Axe nennt, senkrecht steht und eine der übrigen, welche als Nebenaxen bezeichnet werden, gegen den Beobachter gerichtet ist. Bei denjenigen Krystallen, in welchen drei rechtwinklig auf einander stehende und gleichartige Axen vorkommen, kann man jede von diesen zur Hauptaxe machen; bei den übrigen ist immer eine solche Axe Hauptaxe, welche die einzige ihrer Art in der Gestalt ist. Dergleichen Axen heissen einzelne. Wo unter mehreren solchen die Wahl bleibt, wird meist die längste Axe als Hauptaxe angesehen.

Krystallfiguren, welche von lauter gleichartigen Flächen gebildet werden, nennt man einfache Formen, solche, welche aus ungleichartigen Flächen sich zusammensetzen, zusammengesetzte Formen oder Combinationen.

In dem Mittelpunkte des Krystalles schneiden sich sämmtliche Axen unter rechten oder schiefen Winkeln; darauf, sowie auf der verschiedenen Anzahl und Länge der Axen, beruht die Eintheilung der sämmtlichen Krystallgestalten in 6 Gruppen, welche man Krystallsysteme nennt.

Die sechs Krystallsysteme sind folgende:

### 1. Das reguläre (tesserale) System.

Die Gestalten dieses Systems unterscheiden sich von denen aller übrigen Systeme dadurch, dass sie drei sich rechtwinklig schneidende, gleichlange Axen haben, deren jede als Hauptaxe angesehen werden kann. Die Grundform ist das reguläre von

Fig. 5.

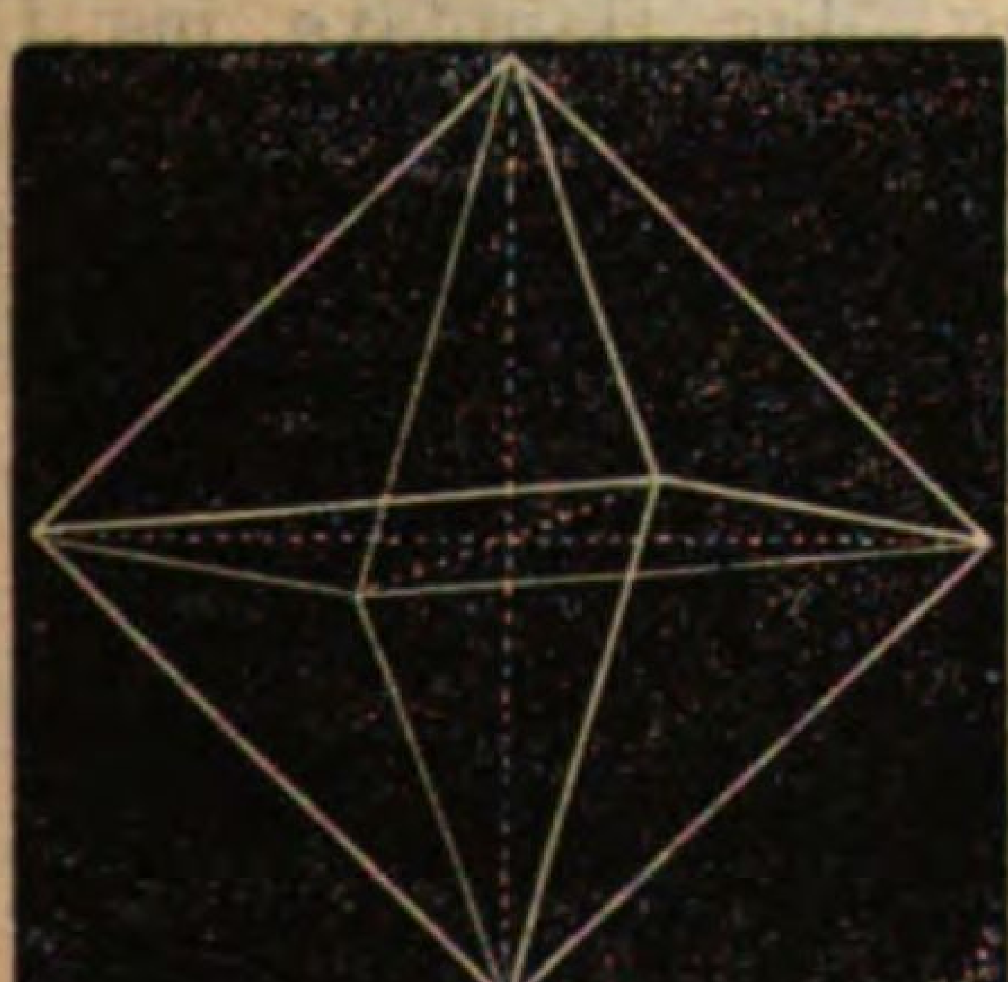
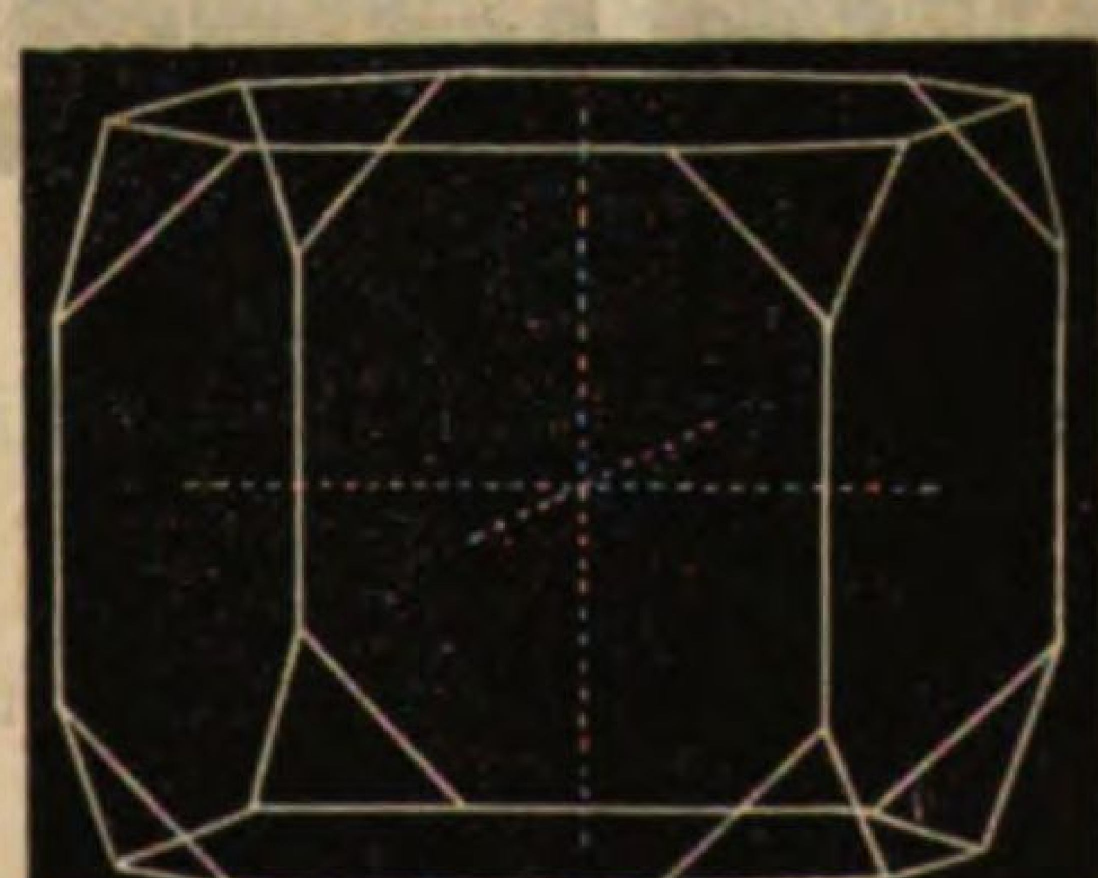


Fig. 6.



8 gleichseitigen Dreiecken begrenzte Octaëder (Fig. 5). Durch Abstumpfung der Ecken des Octaëders erhält man die Form Fig. 6, eine Combination des Octaëders und Würfels, die schliesslich in den von 6 quadratischen Flächen umschlossenen Würfel über-

geht (Fig. 7). Durch Abstumpfung der Kanten des Octaëders erhält man das von 12 rhombischen Flächen begrenzte Rhombendodekaëder (Fig. 8).

Fig. 7.

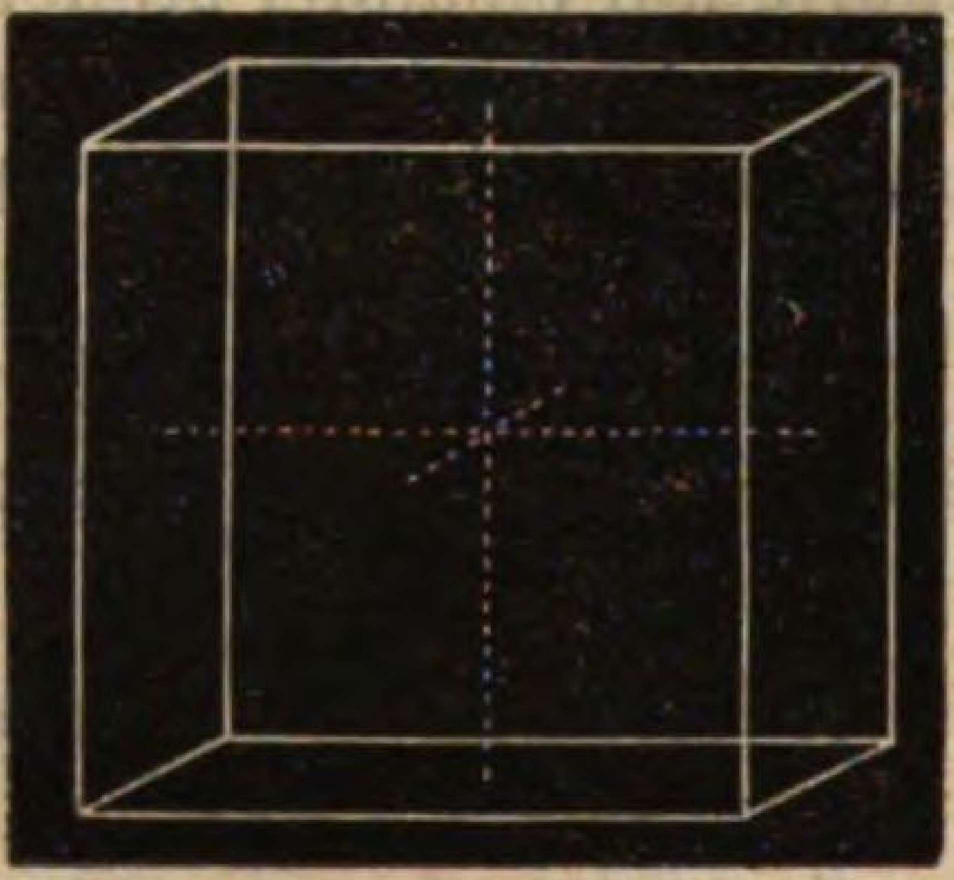


Fig. 8.



2. Das quadratische (tetragonale, pyramidale, zwei- und einaxige) System.

Fig. 9.

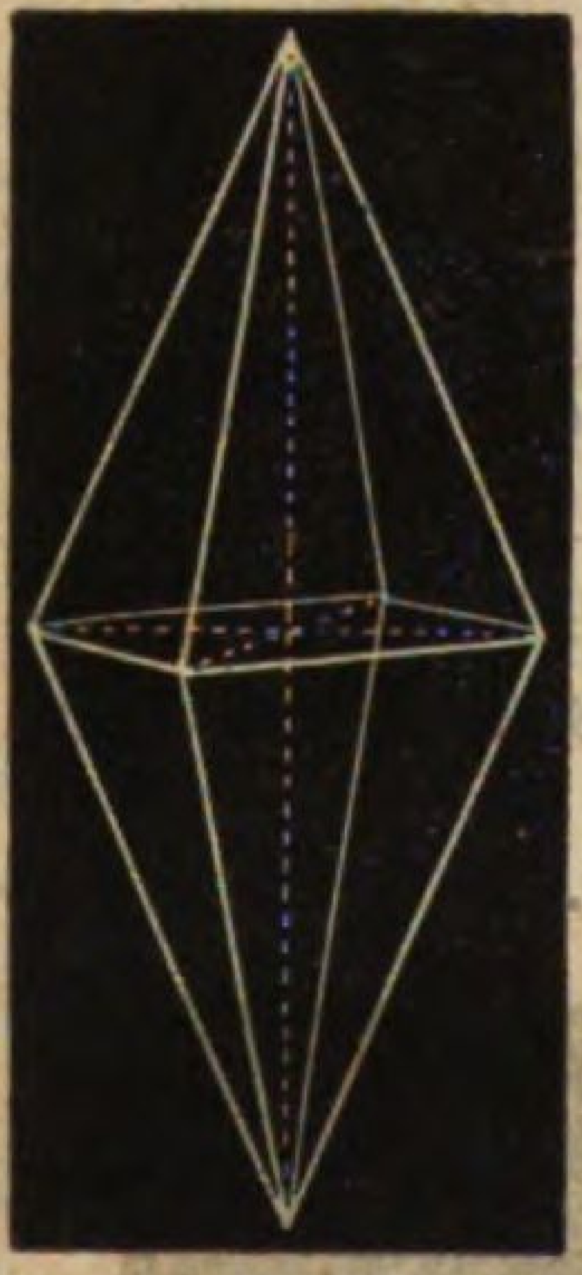
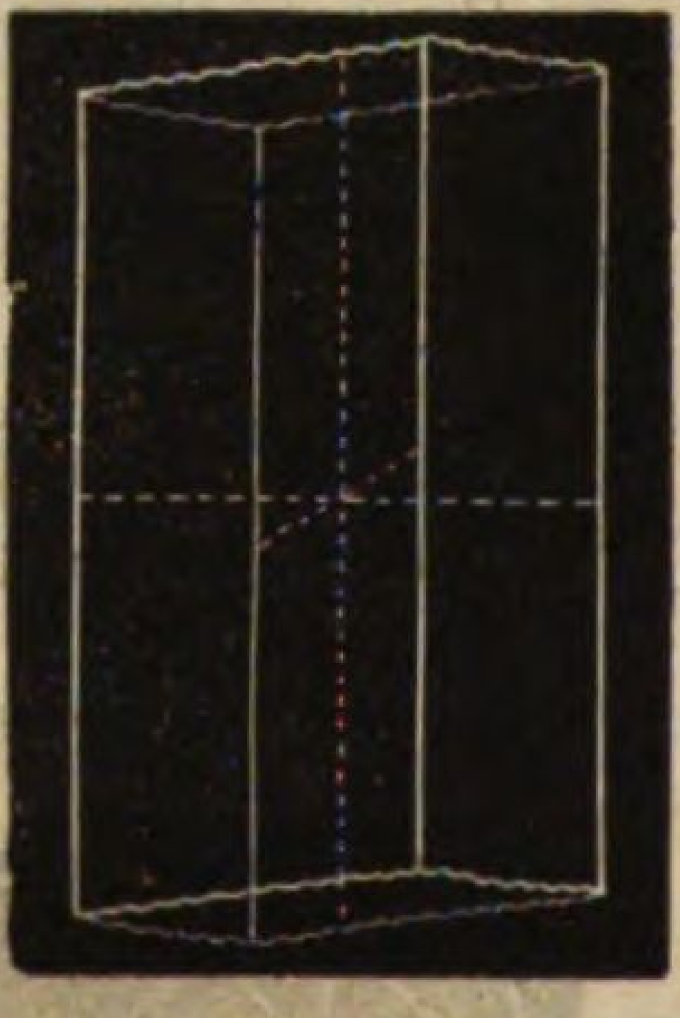


Fig. 10.



Die Gestalten dieses Systems besitzen drei, unter rechten Winkeln sich schneidende Axen, und zwar zwei gleiche (Nebenaxen) und eine ungleiche (Hauptaxe), welche kürzer oder länger sein kann. Die Grundform ist das von 8 gleichschenkligen Dreiecken begrenzte quadratische Octaëder (Fig. 9). Durch Verlängerung der Hauptaxe ins Unendliche werden die Flächen des Octaëders unter sich und der Hauptaxe parallel und man erhält das quadratische Prisma (Fig. 10).

3. Das hexagonale (rhomboëdrische, drei- und einaxige) System.

Alle Krystalle dieses Systems haben vier Axen, von welchen drei gleichartige (Nebenaxen) unter Winkeln von 60° sich schneiden, während die vierte ungleichartige (Hauptaxe) auf ihnen senkrecht steht. Die Grundform ist die von 12 gleichschenkligen Dreiecken begrenzte, hexa-

gonale Pyramide (Fig. 11), die durch Verlängerung der Hauptaxe in's Unendliche in das hexagonale Prisma (Fig. 12) übergeht.

Fig. 11.

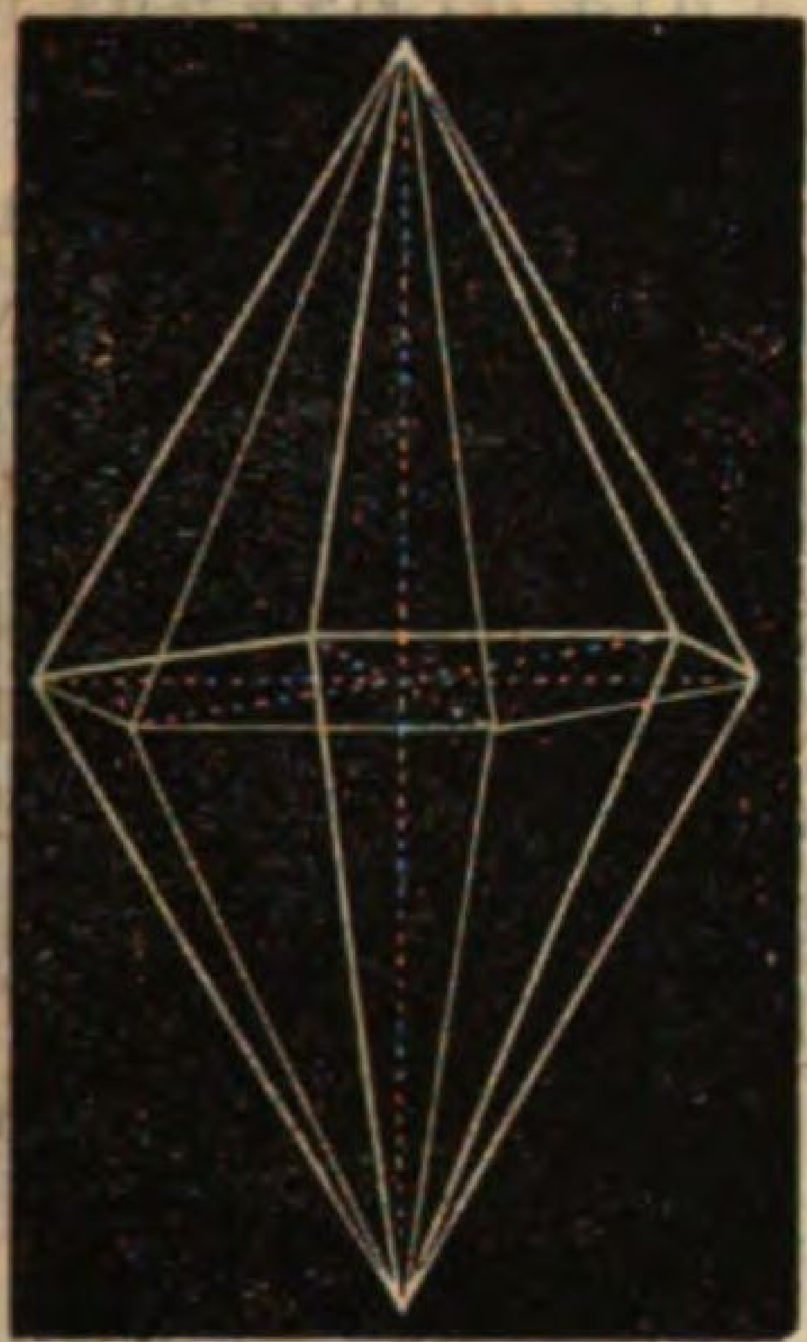
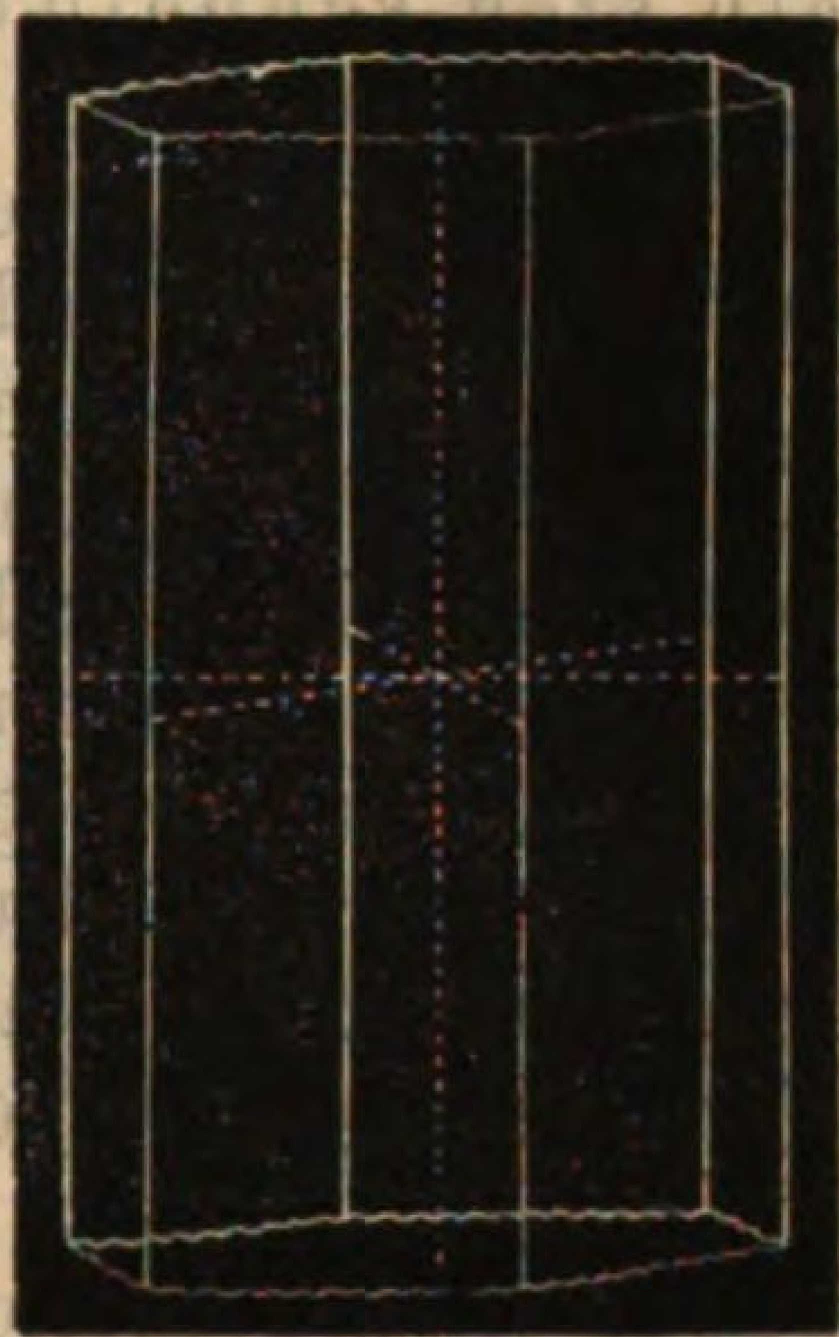


Fig. 12.



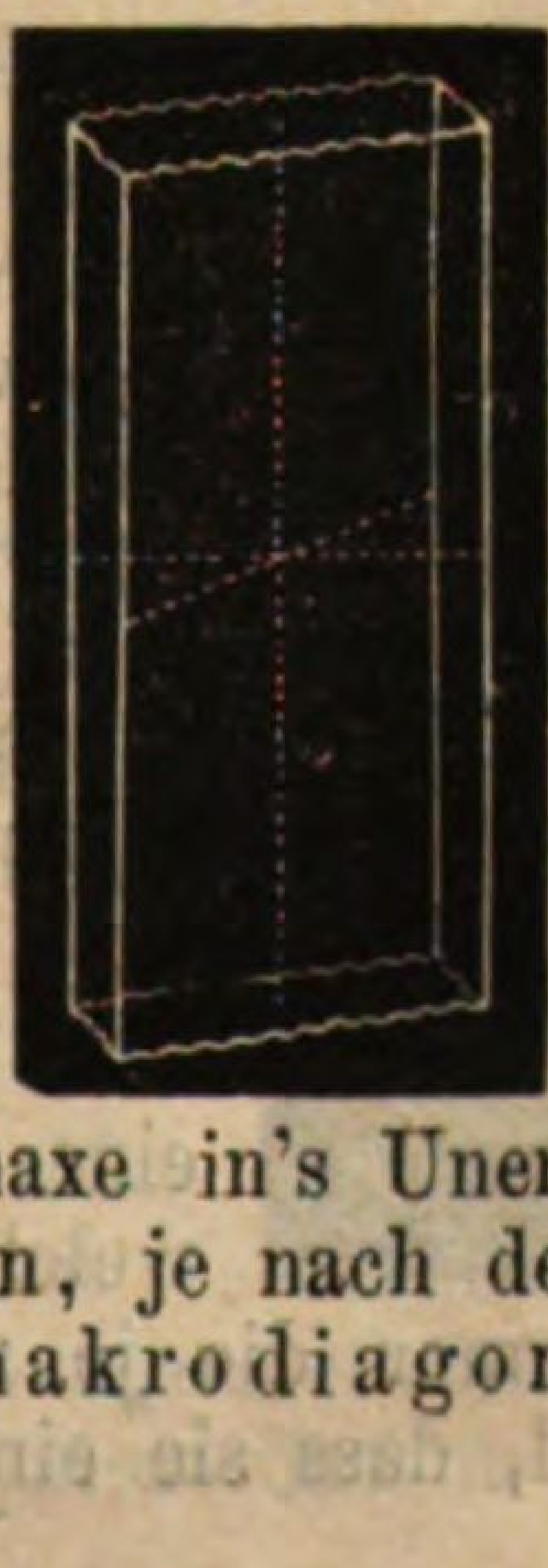
4. Das rhombische (orthotype, ein- und einaxige) System.

Die Gestalten des rhombischen Systems haben drei rechtwinklig sich schneidende, in ihrer Länge verschiedene Axen, von denen eine als Hauptaxe gewählt wird. Von den beiden Nebenaxen unterscheidet man: die längere als Makrodiagonale, die kürzere als Brachydiagonale. Die Grundform ist das von 8 ungleichseitigen Dreiecken begrenzte rhombische Octaëder (Fig. 13), das sich durch Verlängerung der Hauptaxe in's Unendliche in das rhombische Prisma (Fig. 14) verwandelt.

Fig. 13.



Fig. 14.



Durch Verlängerung je einer Nebenaxe in's Unendliche entstehen zwei horizontale Prismen, die man, je nach der Axe, die man sich verlängert gedacht hat, als makrodiagonales resp. brachydiagonales Doma bezeichnet.

5. Das monokline (klinorhombische, hemiorthotype, zwei- und eingliedrige) System.

Die hieher gehörigen Gestalten zeichnen sich durch drei ungleiche Axen aus, von denen zwei unter schiefen Winkeln sich schneiden, während die dritte auf beiden senkrecht steht. Die eine der unter einem schiefen Winkel zu einander geneigten Axen wird zur Hauptaxe gewählt, die andere wird Nebenaxe und heisst wegen ihrer schiefen Neigung zur Hauptaxe Klinodiagonale, während die dritte, sowohl zur Hauptaxe als zur Klinodiagonale rechtwinklig stehende Axe die zweite Nebenaxe bildet und Orthodiagonale genannt wird. Die Grundform, das monokline Octaëder (Fig. 15) wird von 8 ungleichseitigen Dreiecken begrenzt, von denen je 4 und 4 der Form nach übereinstimmen. Durch Verlängerung der Hauptaxe in's Unendliche entsteht das schiefe rhombische Prisma (Fig. 16), durch Verlängerung je einer Nebenaxe in's Unendliche zwei horizontale Prismen, die man als klinodiagonales resp. orthodiagonales Doma bezeichnet.

Fig. 15.

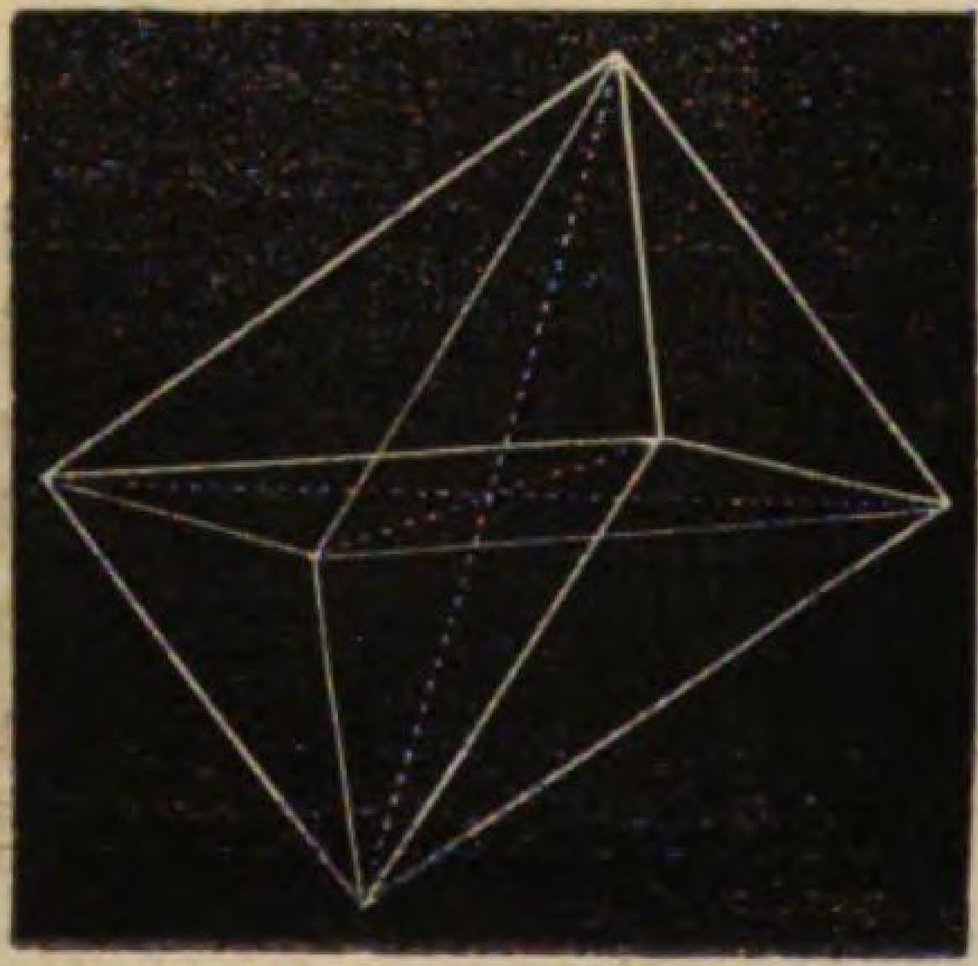
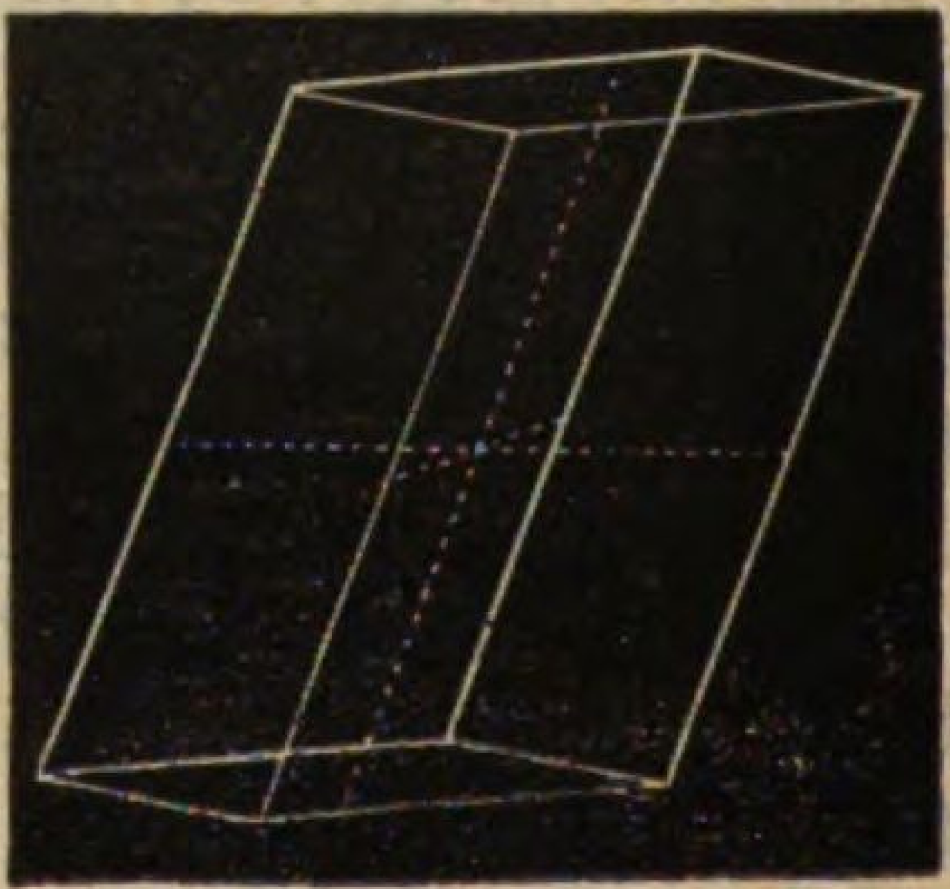


Fig. 16.



6. das trikline (klinorhomboïdische, anorthotype, ein- und eingliedrige) System.

Die Gestalten dieses Systems haben drei ungleiche Axen, die sich alle schiefwinklig schneiden. Eine von ihnen wird als Hauptaxe gewählt, die beiden anderen sind Nebenaxen und werden ihrer Grösse nach als Makrodiagonale resp. Brachydiagonale bezeichnet.

Fig. 17.



Als eine in dieses System gehörige Form erwähnen wir das trikline Octaëder (Fig. 17), welches aus 8 Flächen besteht, von denen je zwei parallele gleichartig sind.

Denkt man sich die abwechselnden Flächen einer Krystallgestalt — d. h. diejenigen Flächen, welche man erhält, wenn man von einer ausgehend, immer die je nächste der angrenzenden überspringt — so wachsend, dass sie einander schneiden, dass also die dazwischen

liegenden Flächen ganz verschwinden, so entsteht eine Form, welche nur von **halb** so viel Flächen begrenzt ist, als die ursprüngliche Krystallform. Solche Krystalle heissen **Halbflächner** oder **Hemiëder**, die zu ihnen gehörigen, von der vollen Anzahl der Flächen begrenzten **Ganzflächner** oder **Holoëder**. Beispiele von Hemiëdrieen sind: das dem regulären Octaëder entsprechende

Fig. 18.

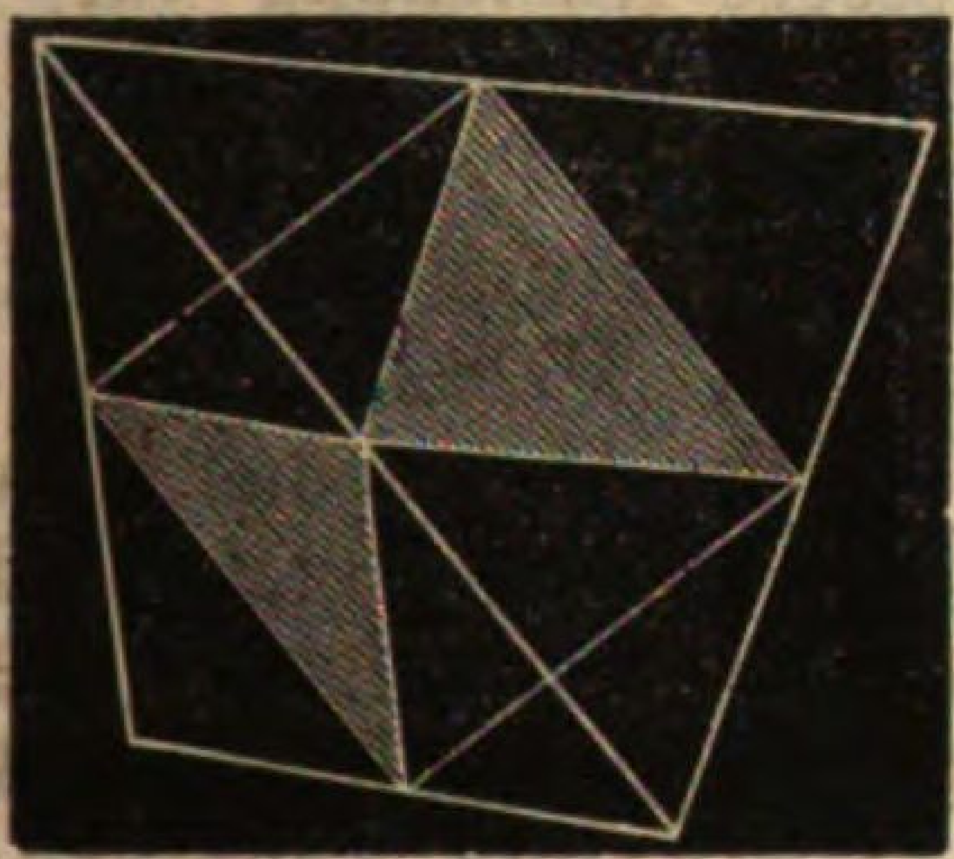
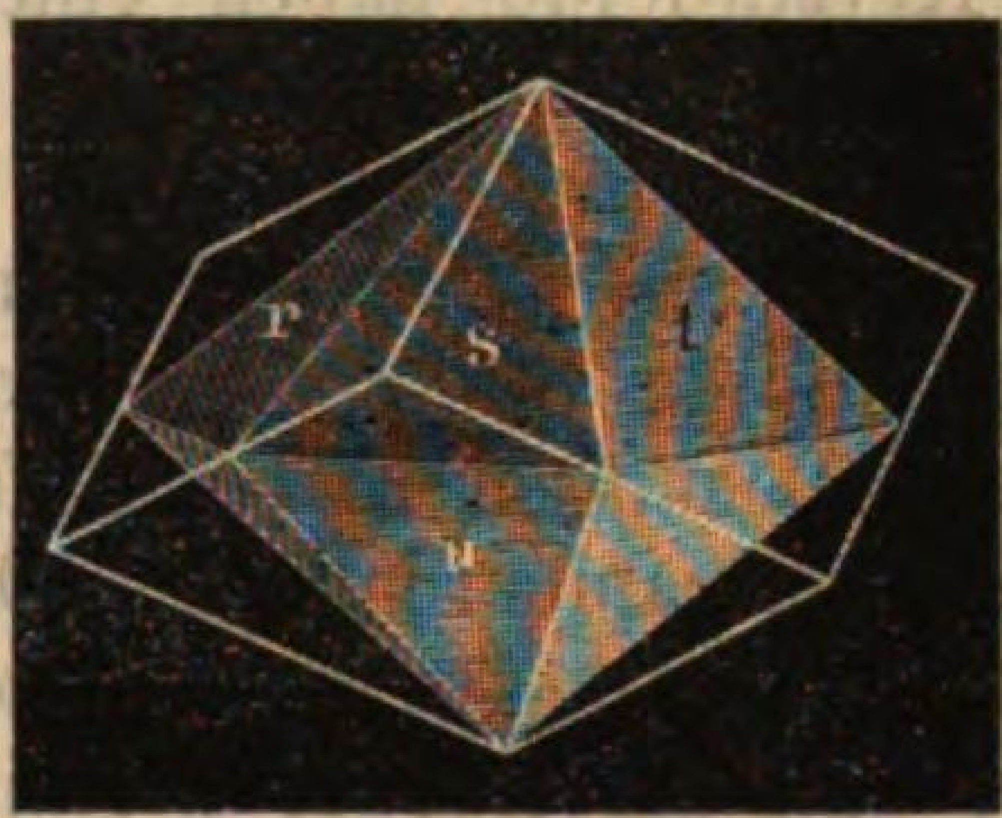


Fig. 19.




**Tetraëder** (Fig. 18) und das der hexagonalen Pyramide entsprechende **Rhomboëder** (Fig. 19).

Die regelmässige Anordnung der kleinsten Theile in den krystallisirten Körpern drückt sich auch aus durch die Theilbarkeit nach bestimmten parallelen Ebenen, die mit den Krystallflächen in einem gewissen Zusammenhang stehen. Man nennt diese Eigenschaft **Spaltbarkeit** und die durch Theilen erhaltenen Flächen **Spaltungsflächen**. Bei manchen Krystallen, z. B. beim Glimmer, Gyps u. a. sind die Spaltungsflächen schon mit dem Messer sehr leicht nachzuweisen. Manche Krystalle sind nur nach einer Richtung, andere nach zwei oder mehreren Richtungen spaltbar. Amorphe Körper zeigen diese Theilbarkeit nicht.

Die Axen und die durch sie gebildeten Ebenen (Axen- oder Coordinatenebenen) gewähren ein Mittel, die Lage jeder einzelnen Fläche eines Krystalls für sich und gegen die übrigen zu bestimmen. Alle Flächen der Krystalle eines und desselben Körpers, auf die Axen ihres Systems bezogen, schneiden dieselben in rationalen (und meist einfachen) Verhältnissen. Alle von solchen Flächen gebildeten Formen machen die **Krystallreihe** des Körpers aus.

Substanzen, welche im Aeusseren keine bestimmte Krystallform besitzen, welche aber im Innern kleine Krystalle oder Krystallblättchen zeigen, nennt man **krystallinisch**. Werden die Krystallindividuen so klein, dass sie nur mit Hilfe des Mikroskops erkannt werden können, so heisst der Körper **dicht** oder, wenn kein oder nur ein geringer Zusammenhang stattfindet, **erdig**.

§ 14. **Krystalloïde und Colloïde.** Man theilt die festen Körper je nach der Diffusionsfähigkeit ihrer Lösungen, d. h. je nachdem sich ihre Lösungen mit anderen Lösungen oder mit Wasser zu vermischen vermögen oder nicht, in zwei Classen ein. Die

erste, die der diffusionsfähigen Körper oder Krystalloïde, enthält alle Körper, welche geneigt sind, allein oder in Verbindung mit Wasser zu krystallisiren. Die zweite Classe, die der diffusionsunfähigen Körper oder Colloïde, umfasst die amorphen Körper und findet ihr Urbild im Leim; zu ihr gehören ferner Kieselsäure, viele Hydroxyde der schweren Metalle, Stärke, Gummi, Dextrin, Gerbsäure, Eiweiss u. s. w.

Die Krystalloïde haben eine grössere Anziehung für Wasser als die Colloïde, welche durch jene aus ihren Lösungen gefällt werden und hierin eben liegt der Grund ihrer verschiedenen Diffusionsfähigkeit. Die Diffusion kann dazu dienen, um Krystalloïde und Colloïde von einander zu trennen. Man bringt zu diesem Zwecke ihre Lösungen in ein Gefäss, dessen Boden aus Thierblase oder Pergamentpapier besteht (Dialysator) und taucht hierauf das Ganze in ein zweites, bloss destillirtes Wasser haltendes Gefäss, so dass dasselbe etwa einige Linien tief im äusseren Wasser steht. Die Membran saugt Wasser in sich und dient nun selbst als Colloïd, indem sie ihr Wasser an die Krystalloïde abgibt und sie diffundiren lässt, während die Colloïde auf der Membran zurückbleiben. Den durch eine solche Zwischenwand bewirkten Vorgang der Trennung nennt man Dialyse.

Die Dialyse ist nicht allein anwendbar zur Reindarstellung von Colloïden und Krystalloïden, sondern sie bietet auch das Mittel zu analytischen Scheidungen, z. B. zur Abscheidung der arsenigen Säure und anderer Gifte aus organische Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten.

§ 15. **Dichte, Volumgewicht.** Das Gewicht eines Körpers an und für sich, wie es durch die Wage ermittelt wird, nennt man sein absolutes Gewicht. Haben Körper bei gleichem Volumen ungleiche Masse, so sagt man, sie besitzen verschiedene Dichte oder Dichtigkeit, und zwar ist derjenige der dichtere, welcher in diesem Falle die grössere Masse enthält. Das Verhältniss des Gewichts eines Körpers, oder seiner Masse zu seinem Volum heisst Volumgewicht = V. G. oder specifisches Gewicht. Die Volumgewichte der Körper sind die Gewichte gleicher Volumen und geben die verschiedene Dichte oder Dichtigkeit der Körper an. Will man sie durch bestimmte Zahlen ausdrücken, so muss man das Gewicht eines Volums eines Körpers zur Einheit wählen. Man ist übereingekommen für die Gase den Wasserstoff, das leichteste Gas, und für die flüssigen und festen Körper das Wasser als Einheit zu wählen.

Die Beschreibung der Methoden, deren man sich zur Bestimmung des Volumgewichtes der Körper bedient, gehört in das Gebiet der Physik.

§ 16. **Optische Eigenschaften.** Zu den optischen Eigenschaften rechnet man die Durchsichtigkeit, Strahlenbrechung, Glanz und Farbe. Die Durchsichtigkeit der Körper hängt theilweise von der Dicke derselben ab. Man unterscheidet, je

nachdem die Körper die Lichtstrahlen in mehr oder minder geringerem Grade hindurchgehen lassen, folgende Abstufungen: durchsichtig, halbdurchsichtig, durchscheinend, an den Kanten durchscheinend und undurchsichtig.

Strahlenbrechung nennt man das Vermögen durchsichtiger Körper, einen auf sie einfallenden Lichtstrahl von der ihm eigenen Richtung abzulenken. Die amorphen und die regulär krystallisirten Körper sind einfach lichtbrechend, alle übrigen doppelbrechend. Die Krystalle des quadratischen und hexagonalen Systems sind optisch einaxig, d. h. die einzelne Krystallaxe (die von den übrigen verschiedene) ist zugleich die optische Axe oder diejenige Richtung, in welcher das Licht ungebrochen hindurchgeht. Die Krystalle des rhombischen, monoklinen und triklinen Systems sind optisch zweiaxig, d. h. sie haben zwei solcher Richtungen, welche zu den Krystallaxen gleichfalls in Beziehung stehen.

Der Glanz der Körper wird durch die Reflexion des Lichtes von der mehr oder weniger platten Oberfläche hervorgebracht. Die Stärke, mit welcher die Körper die auffallenden Lichtstrahlen zurückwerfen, wird durch die Ausdrücke starkglänzend, glänzend, wenigglänzend, schimmernd und matt (ohne Glanz) bezeichnet. Nach der Art des Glanzes unterscheidet man Metallglanz, Diamantglanz, Glasglanz, Fett- oder Wachsglanz, Perlmutterglanz und Seidenglanz.

Die Farbe wird im Allgemeinen mit den Ausdrücken, deren man sich im gewöhnlichen Leben bedient, angegeben. Bei einigen Körpern tritt in Folge einer durch die Einwirkung feuchter Luft bewirkten chemischen Veränderung eine oberflächliche Farbenänderung ein. Man sagt dann, der Körper sei angelaufen.

§ 17. **Thermische Eigenschaften.** Zur Messung der Wärme oder Temperatur eines Körpers dienen die bekannten Quecksilberthermometer und zwar bei wissenschaftlichen Untersuchungen solche mit einer hunderttheiligen Scale (Celsius), bei welchen das Temperaturintervall zwischen schmelzendem Schnee und kochendem Wasser in 100 Theile getheilt ist. Dieselbe Theilung wird dann unter 0° und über 100° fortgesetzt, so dass das Thermometer zu Temperaturbestimmungen von — 36° + 320° brauchbar ist. Zum Messen von Temperaturen, welche unter — 36° liegen, bedient man sich der Weingeistthermometer, für Temperaturen von über 320° der sogenannten Luftpyrometer.

Von den Wirkungen, welche die Wärme auf die Körper ausübt, ist in § 14 schon die Aenderung des Aggregatzustandes erwähnt worden. Andere Wirkungen, welche für die Chemie Bedeutung haben, sind die Ausdehnung der Körper und die specifische Wärme.

Ausdehnung durch die Wärme. Alle Körper dehnen sich beim Erwärmen aus; diese Ausdehnung ist bei gleicher Temperaturerhöhung am geringsten bei festen Körpern, grösser bei Flüssigkeiten, aber für verschiedene Substanzen sehr verschieden; gasförmige Körper dagegen dehnen sich nicht nur am stärksten aus, sondern alle dehnen sich auch ganz gleichmässig aus. Feste und flüssige Körper dehnen sich ausserdem auch insofern nicht gleichmässig aus, als ein und derselbe Körper sich in höheren Temperaturen stärker ausdehnt, als in niederen, während Gase sich auch in höheren Temperaturen nahezu gleich ausdehnen, wie in niederen. Bei jedem Gase beträgt die Zunahme des Volumens bei der Temperaturerhöhung von 1° C. $^1/_{273}$ = 0,003665, welchen Bruch man den Ausdehnungs-Coëfficienten der Gase nennt.

So wie Gase verhalten sich die Dämpfe bei Temperaturen, die wenigstens 30—40° höher sind, als jene, bei der sie sich bilden. Diese Eigenschaft ist um deswillen für den Chemiker so wichtig, weil darauf die Bestimmung des Volumgewichtes der Gase und Dämpfe beruht. Denn wenn die Volume zweier Gase bei verschiedener Temperatur proportional sind, so müssen es auch ihre Volumgewichte sein. Verhalten sich z. B. die Dichten zweier Dämpfe bei 1000° wie 1 : 2, so verhalten sie sich bei jeder anderen Temperatur ebenfalls wie 1 : 2, und es ist gleichgültig, bei welcher Temperatur sie zu diesem Behufe verglichen werden.

Specifische Wärme. Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper bedürfen zur Erhöhung ihrer Temperatur um einen Temperaturgrad (1°) sehr verschiedener Wärmemengen: sie haben eine verschiedene Wärmecapacität. Setzt man die des Wassers = 1, so heisst die der übrigen ihre specifische Wärme. Dieselbe steht mit der chemischen Natur der Körper in einem bestimmten Zusammenhang.

Die Angabe, dass die specifische Wärme des Quecksilbers = 0,0333 oder = $^1/_{30}$ sei, besagt also, dass einem gewissen Gewicht Quecksilber zum Zweck einer bestimmten Temperaturerhöhung nur $^1/_{30}$ so viel Wärme zugeführt zu werden braucht, als einem gleichen Gewichte Wasser behufs derselben Temperaturerhöhung.

Ein und derselbe Körper hat in verschiedenen Aggregatzuständen eine verschiedene specifische Wärme.

§ 18. **Electrische Eigenschaften.** Wie sich das Wasser durch den electrischen Strom in seine Bestandtheile zerlegen lässt (Seite 6), ebenso kann man viele andere zusammengesetzte Körper in ihre Bestandtheile zerlegen und es sammelt sich dabei stets der eine Bestandtheil an dem positiven, der andere an dem negativen Pole an. Jede Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers durch die Electricität nennt man eine electrochemische Zersetzung oder eine Electrolyse; den Körper selbst, der zerlegt wird, nennt man Electrolyt.

Da in der Electricitätslehre das Grundgesetz gilt, dass sich ungleichartig-electrische (positive und negative) Körper anziehen, gleichartig-electrische (positive und positive, negative und negative) sich aber abstossen, so nennt man denjenigen Bestandtheil einer chemischen Verbindung, welcher sich an dem positiven Poldraht der galvanischen Kette ansetzt, den electro-negativen, und denjenigen, welcher sich an dem negativen Poldraht ansetzt, den electro-positiven Bestandtheil der chemischen Verbindung. Der Sauerstoff ist demnach der electronegative, der Wasserstoff der electropositive Bestandtheil des Wassers.

Die Physik lehrt nun aber, dass in jedem Körper beide Arten der Electricität in einem neutralen Zustande zusammen vorkommen, und dass die Art der Electricität, welche ein Körper zeigt, nur abhängt von den verschiedenen Körpern, welche an einander gerieben werden oder welche sich berühren, dass also z. B. Harz mit Pelz oder Wolle gerieben, negative, mit Metallen gerieben, dagegen positive Electricität zeigt, dass Kupfer in Berührung mit Zink negativ, in Berührung mit Platin positiv-electrisch wird. Es kann also ein Körper, je nach demjenigen Körper, mit welchem er in Berührung tritt, bald positive bald negative Electricität zeigen, niemals aber beide Arten derselben, zu ein und derselben Zeit.

Folgende Tabelle zeigt die wichtigeren Elemente nach ihrem electrochemischen Verhalten, sie beginnt mit dem am meisten electronegativen und endigt mit dem am meisten electropositiven.

| | | |
|---|---|---|
| — E | Antimon | Nickel |
| Sauerstoff | Silicium | Eisen |
| Fluor | Wasserstoff | Zink |
| Chlor | Gold | Mangan |
| Brom | Platin | Aluminium |
| Jod | Quecksilber | Magnesium |
| Schwefel | Silber | Calcium |
| Stickstoff | Kupfer | Strontium |
| Phosphor | Wismuth | Barium |
| Arsen | Zinn | Natrium |
| Chrom | Blei | Kalium |
| Bor | Cadmium | + E |
| Kohlenstoff | Kobalt | |

Jedes Element dieser Reihe, welche man die electrochemische Reihenfolge oder electrochemische Spannungsreihe der Elemente nennt, ist in Bezug auf ein weiter unten stehendes negativ, in Bezug auf ein weiter oben stehendes positiv. Demnach kann sich ein jedes, mit Ausnahme von Sauerstoff und Kalium, sowohl positiv als auch negativ verhalten. Das Chor z. B. ist gegen Sauerstoff positiv, gegen Wasserstoff negativ, das Zinn gegen Schwefel positiv, gegen Kalium negativ etc. Je

weiter auseinander zwei Elemente stehen, desto verschiedener sind sie in ihrem electrischen Verhalten. Da sich nun aber zwei Körper, von denen der eine gegen einen dritten einen stärkeren electrischen Gegensatz zeigt als der andere, gegen einen vierten Körper sich umgekehrt verhalten können, so konnte in der Reihe die Folge der Elemente nur annähernd festgestellt werden. Die Elemente werden jedoch, je nachdem sie sich im Allgemeinen als electronegativ oder als electropositiv verhalten, selbst als electronegative oder electropositive bezeichnet.

§ 19. **Magnetische Eigenschaften.** Die Körper zeigen gegen die Pole eines Electromagneten verschiedenes Verhalten. Hängt man nämlich an einem Coconfaden ein Stäbchen von irgend einem Stoffe, oder ein mit demselben gefülltes Gläschen, so auf, dass es zwischen den Polen eines kräftigen Magneten frei schwebt, so richtet es entweder die Enden nach den Polen des Magneten, oder nimmt eine Lage an, welche auf dieser senkrecht steht. Die Stoffe ersterer Art heissen paramagnetisch, die der zweiten Art diamagnetisch.

Paramagnetisch sind: Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Platin, Graphit, Sauerstoff.

Diamagnetisch sind: Wismuth, Antimon, Zink, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold, Arsen und alle Gase ausser Sauerstoff.

Verbindungen, in denen paramagnetische Körper enthalten sind, und deren Lösungen zeigen auch gewöhnlich noch Paramagnetismus.

§ 20. **Eintheilung der Elemente.** Die Elemente werden nach gewissen chemischen und physikalischen Merkmalen zunächst in zwei Abtheilungen, nämlich die der Metalle und die der Nichtmetalle — oft auch Metalloïde genannt — eingetheilt.

Die Metalle besitzen einen eigenthümlichen, nach ihnen benannten Glanz, den Metallglanz, sind gute Leiter der Wärme und Electricität, verbinden sich nicht mit Wasserstoff (Antimon ausgenommen), haben im Allgemeinen ein hohes Volumgewicht und bilden durch Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff vorzugsweise Basen (vergl. § 33), selten Säuren.

Die Nichtmetalle besitzen keinen Metallglanz (Arsen und Tellur ausgenommen), sind schlechte Leiter der Electricität und Wärme, verbinden sich mit Wasserstoff (vom Bor ist eine solche Verbindung noch nicht bekannt), haben ein geringes Volumgewicht und liefern durch Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff nur Säuren oder indifferente Körper, keine Basen.

Bei den Metallen unterscheidet man leichte und schwere Metalle. Zu den leichten Metallen gehören alle Metalle, welche ein Volumgewicht unter 5, zu den schweren Metallen diejenigen, welche ein Volumgewicht über 5 besitzen. Die Oxyde (Verbindungen mit Sauerstoff) der ersteren sind specifisch schwerer als die Metalle selbst, bei den letzteren ist das Umgekehrte der Fall.

Unter Beachtung aller wesentlichen Eigenschaften werden die Elemente weiter zu natürlichen Familien oder Gruppen vereinigt, wie die folgende tabellarische Uebersicht zeigt.*)

| A. Nicht-Metalle (15). | B. Metalle (48). | | |
|---|---|---|---|
| | a. Leichtmetalle (16). Volumgewicht unter 5. | b. Schwermetalle (32). Volum-Gewicht über 5. | |
| **1. Wasserstoffgr.**<br>1. Wasserstoff.<br><br>**2. Chlorgruppe.**<br>oder Gruppe der Halogene.<br>1. Chlor,<br>2. Brom,<br>3. Jod,<br>4. Fluor.<br><br>**3. Sauerstoffgr.**<br>1. Sauerstoff,<br>2. Schwefel,<br>3. Selen,<br>4. Tellur.<br><br>**4. Stickstoffgr.**<br>1. Stickstoff,<br>2. Phosphor,<br>3. Arsen.<br><br>**5. Borgruppe.**<br>1. Bor.<br><br>**6. Kohlenstoffgr.**<br>1. Kiesel,<br>2. Kohlenstoff. | **7. Kaliumgruppe**<br>1. Kalium,<br>2. Natrium,<br>3. Lithium,<br>4. Caesium,<br>5. Rubidium.<br><br>**8. Calcium-gruppe.**<br>1. Calcium,<br>2. Barium,<br>3. Strontium.<br><br>**9. Magnesium-gruppe.**<br>1. Magnesium,<br>2. Beryllium.<br><br>**10. Aluminiumgr.**<br>1. Aluminium,<br>2. Cer,<br>3. Lanthan,<br>4. Didym,<br>5. Yttrium,<br>6. Erbium. | **11. Eisengruppe.**<br>1. Eisen,<br>2. Mangan,<br>3. Chrom,<br>4. Uran.<br><br>**12. Kobalt-gruppe.**<br>1. Kobalt,<br>2. Nickel.<br><br>**13. Zinkgruppe.**<br>1. Zink,<br>2. Cadmium,<br>3. Indium.<br><br>**14. Kupfer-gruppe.**<br>1. Blei,<br>2. Thallium,<br>3. Kupfer,<br>4. Quecksilber.<br><br>**15. Silber-gruppe.**<br>1. Silber.<br><br>**16. Goldgruppe.**<br>1. Gold. | **17. Zinngruppe.**<br>1. Zinn,<br>2. Titan,<br>3. Zirkon,<br>4. Thorium.<br><br>**18. Antimongr.**<br>1. Antimon,<br>2. Wismuth.<br><br>**19. Platingruppe.**<br>1. Platin,<br>2. Iridium,<br>3. Osmium,<br>4. Palladium,<br>5. Rhodium,<br>6. Ruthenium.<br><br>**20. Vanadingr.**<br>1. Vanadin,<br>2. Niob,<br>3. Tantal.<br><br>**21. Molybdängr.**<br>1. Molybdän,<br>2. Wolfram. |

*) Die Namen der an der Oberfläche unseres Planeten am weitesten verbreiteten und wichtigsten Elemente sind gross gedruckt. Die Elemente, deren Namen typographisch weniger hervortritt, sind in der Natur weniger verbreitet und für die Zwecke der Industrie von geringerer Wichtigkeit, weshalb wir sie in der Folge nur wenig berücksichtigen werden.

Eine scharfe Grenze zwischen den einzelnen Gruppen und Abtheilungen lässt sich nicht ziehen, da bezüglich der Eigenschaften ein allmäliger Uebergang zwischen den Gliedern derselben stattfindet. Als Verbindungsglied der zwei Haupt-Abtheilungen, in welche die einfachen Stoffe zerfallen, ist der Wasserstoff zu betrachten; seine Analogien mit den Nichtmetallen sind ebenso entschieden, ebenso wichtig und ebenso zahlreich wie seine Analogien mit den Metallen.

§ 21. **Gesetzmässigkeiten bei chemischen Vorgängen (Stöchiometrie).** Mit dem Ausdrucke Stöchiometrie (von *στοιχεῖον* Element und *μετρεῖν* messen) bezeichnet man die Lehre von den Gewichts- und Raumverhältnissen, nach welchen sich die Elemente chemisch verbinden.

Die Erfahrung hat folgende stöchiometrische Gesetze kennen gelehrt:

I. Gesetz der Erhaltung der Quantität der Materie. Bei genauer Untersuchung aller bekannten chemischen Vorgänge hat sich herausgestellt, dass ein Verlust von Materie nie stattfindet, dass dieselbe ebenso unzerstörbar wie unerschaffbar ist; dass bei chemischen Erscheinungen nur eine Veränderung der Zustände der Materie, nie aber eine Vernichtung derselben eintritt. Bei allen chemischen Vorgängen bleibt das Gewicht der Körper, welche auf einander wirken, stets dasselbe. Das Gewicht einer Verbindung ist gleich der Summe der Gewichte ihrer Bestandtheile und die Summe der Gewichte der Zersetzungsprodukte einer Verbindung ist gleich dem Gewichte der Verbindung. Die Richtigkeit dieses Gesetzes, welches man das „Gesetz der Erhaltung der Quantität der Materie" nennt, kann mit Hilfe der Wage bewiesen werden.

Nimmt man bei den obenerwähnten Versuchen die Wage zu Hilfe, so kann man nachweisen, dass das Schwefeleisen eben so schwer ist, wie das verwendete Eisen und der verwendete Schwefel zusammen, dass das Quecksilber und der Sauerstoff ebenso viel wiegen, wie das angewendete Quecksilberoxyd und dass das Schwefeleisen und das Quecksilber zusammen genau so viel wiegen, wie der angewendete Zinnober und das angewendete Eisen.

II. Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse. Wenn sich zwei (oder auch mehrere) Elemente mit einander verbinden, so geschieht dies in einem ganz bestimmten Verhältniss (Proportion) der Gewichte der sich verbindenden Körper.

Dieses Gesetz, welches man auch das „Gesetz der bestimmten Proportionen" nennt, ersieht man erstens daraus, dass, wenn zwei Elemente mit einander vollständig chemisch vereinigt werden sollen, sie in einem bestimmten Gewichtsverhältniss zusammengebracht werden müssen, indem dasjenige, was man von dem einen oder von dem andern mehr angewendet, als diesem entspricht, unverändert zurückbleibt.

Wenn sich z. B. Wasserstoff mit Chlor vereinigt, so vereinigt sich stets 1 Th. Wasserstoff mit 35,5 Th. Chlor zu 36,5 Th. Chlorwasserstoff. Nimmt man auf 1 Th. z. B. 1 g Wasserstoff mehr wie 35,5 g Chlor oder umgekehrt auf 35,5 g Chlor mehr wie 1 g Wasserstoff, so erhält man dennoch nicht mehr wie 36,5 g Chlorwasserstoff; der Ueberschuss, ob des einen, ob des andern Elements betheiligt sich unter keinen Verhältnissen an der Verbindung. Die beiden Körper Wasserstoff und Chlor vereinigen sich also in einem ganz bestimmten Gewichtsverhältniss, in dem von 1 : 35,5 oder in ganzen Zahlen ausgedrückt 2 : 71 oder 4 : 142.

Zweitens ergibt sich das oben gegebene Gesetz daraus, dass man bei der quantitativen Analyse gleicher Mengen von derselben chemischen Verbindung immer dieselben Mengen der einzelnen Bestandtheile findet, oder dass, wenn man verschiedene Mengen derselben Verbindung analysirt, die gefundene Menge der einzelnen Bestandtheile in demselben Verhältnisse steht. Letzteres erfährt man am besten durch die procentische Berechnung, d. h. indem man die Summen der gefundenen Bestandtheile auf 100 berechnet.

Analysirt man z. B. 36,5 Th. Chlorwasserstoff, so findet man darin:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Wasserstoff und | in Procenten berechnet | 2,74 Wasserstoff |
| 35,5 Chlor | | 97,26 Chlor |
| 36,5 Chlorwasserstoff. | | 100,00 Chlorwasserstoff. |

Untersucht man 60 Th. Chlorwasserstoff, so findet man darin:

| | | |
|---|---|---|
| 1,64 Wasserstoff und | in Procenten berechnet | 2,74 Wasserstoff |
| 58,36 Chlor | | 97,26 Chlor |
| 60,00 Chlorwasserstoff. | | 100,00 Chlorwasserstoff. |

$$2{,}74 \,.\, 97{,}26 = 1 : x; \quad x = 35{,}5.$$

Es verbinden sich also unter allen Umständen je 1, 2, 4 Th. Wasserstoff mit je 35,5, 71, 142 Th. Chlor.

Wie der Wasserstoff sich nur in einem ganz bestimmten Verhältnisse mit dem Chlor verbindet, so verbindet er sich auch nur in einem ganz bestimmten Verhältnisse mit jedem der übrigen Elemente, mit denen er Verbindungen eingehen kann. Dasselbe gilt auch für alle anderen Elemente. Jedem derselben kommt eine bestimmte Zahl zu, seine Verhältnisszahl, welche den kleinsten Massenbetrag ausdrückt, welcher von dem Element in irgend eine Verbindung eintritt. Diese Verhältnisszahlen stellen die Verbindungsgewichte der Elemente dar. Geht man bei Begründung der Ursache der bestimmten chemischen Proportionen von der weiter unten entwickelten atomistischen Theorie aus, so nennt man diese Verhältnisszahlen Atomgewichte.

III. Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse. Viele Elemente vereinigen sich nicht nur in einem einzigen, durch die Verbindungsgewichte ausgedrückten Verhältnisse, sondern in zwei, drei, vier, selbst fünf Verhältnissen mit anderen Elementen, aber die verschiedenen Verbindungen sind stets bestimmt verschiedene Körper. Hierbei herrscht das Gesetz: Die verschiedenen Gewichtsmengen des einen Elementes, welche mit einer bestimmten Menge des anderen in den verschiedenen Verbindungen verbunden sind, stehen unter sich in einem sehr einfachen Zahlenverhältniss.

Es verbinden sich:

200 Th. Quecksilber mit 35,5 Th. Chlor zu Quecksilberchlorür
200 „ „ „ 71 „ „ „ Quecksilberchlorid.

Die beiden Chlormengen, welche sich mit derselben Menge Quecksilber verbinden, stehen demnach in dem einfachen Verhältniss von 1 : 2.

Es vereinigen sich:

28 Th. Stickstoff mit 16 Th. Sauerstoff zu Stickoxydul
28 „ „ „ 32 „ „ „ Stickoxyd
28 „ „ „ 48 „ „ „ Salpetrigsäureanhydrid
28 „ „ „ 64 „ „ „ Stickstoffperoxyd
28 „ „ „ 80 „ „ „ Salpetersäureanhydrid.

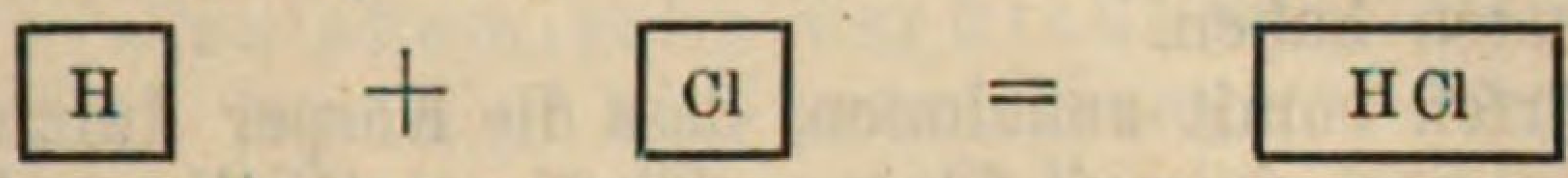
Hier verhalten sich die Sauerstoffmengen, welche mit derselben Menge Stickstoff verbunden sind, wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Wie man aus diesen Beispielen ersieht, stehen die Zahlen, welche die Gewichtsmengen der mit einander in Verbindung getretenen Elemente ausdrücken, in einem sehr einfachen Verhältnisse (Proportion) zu einander und die grössern betragen immer ein Mehrfaches (Multiples) von dem einfachsten Gewichtsverhältnisse, dem Verbindungsgewichte des betreffenden Elementes, daher nennt man dieses Gesetz auch „Gesetz der multiplen Proportionen".

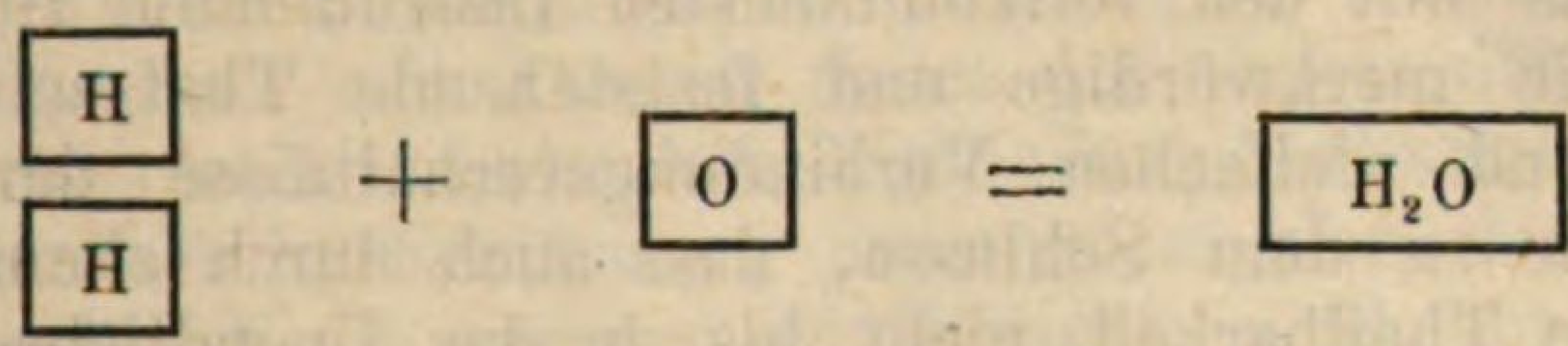
IV. Gesetz der bestimmten Volumverbindungsverhältnisse. Wenn sich zwei (oder auch mehrere) gasförmige Körper mit einander verbinden, so geschieht dieses nicht nur nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach bestimmten Raum- oder Volumverhältnissen. Es herrscht hierbei das Gesetz: Gasförmige Körper verbinden sich miteinander nach gleichen Volumen oder doch nach einfachen Volumverhältnissen, und wenn die entstandene Verbindung wiederum gasförmig ist, ist ihr Volumen entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, oder es ist in einem einfachen Verhältnisse verkleinert.

Wir haben gefunden (§ 9), dass bei der chemischen Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoffgas mit 1 Volumen Sauerstoffgas 2 Volumen Wassergas entstehen. Unterwerfen wir in ähnlicher Weise, wie dies beim Wasser geschehen ist, Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) und Ammoniak, zwei in den Gewerben häufig Anwendung findende Verbindungen, der Einwirkung des electrischen Stromes, so beobachten wir, dass 1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Chlor sich zu 2 Volumen Chlorwasserstoff und 3 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Stickstoff zu 2 Volumen Ammoniak vereinigen.

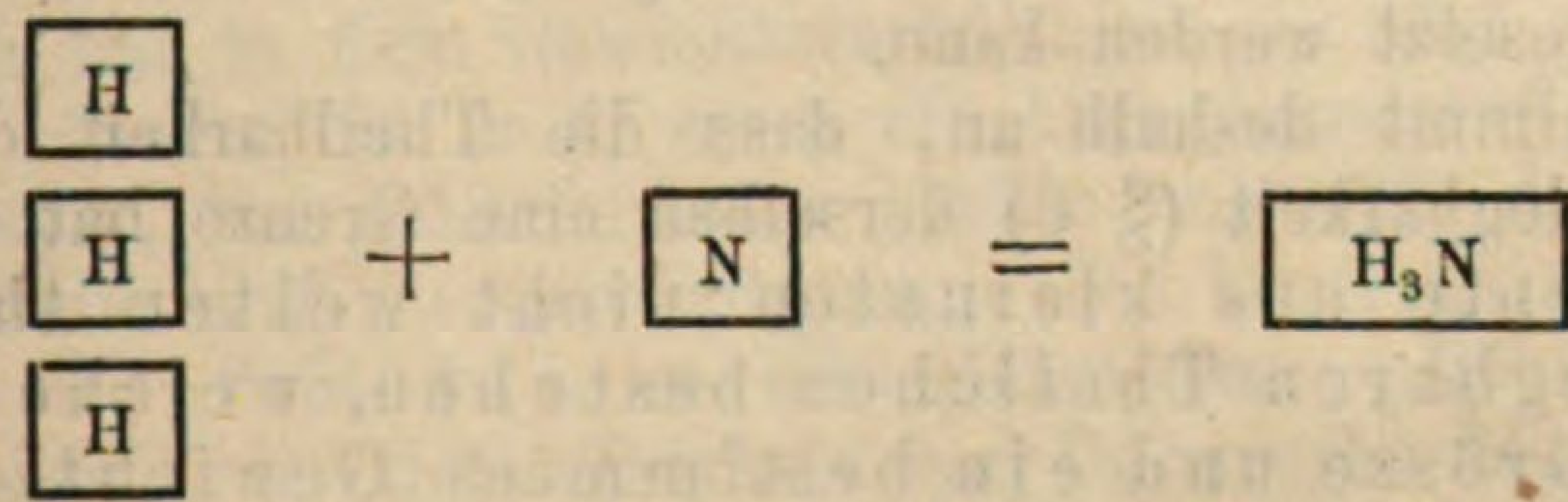
Drücken wir die gleichen Volumina Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff durch gleich grosse Quadrate, in welche wir die Symbole (s. § 25) schreiben, und die zwei Volumina der gebildeten Verbindungen durch ein doppelt so grosses Quadrat mit Formel (s. § 26) aus, so erhalten wir folgendes Schema:




1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor geben 2 Vol. Chlorwasserstoff;




2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Wasser;




3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff geben 2 Vol. Ammoniak.

Es verbindet sich also 1 Vol. eines Gases mit 1, 2, 3 Vol. eines anderen. Das Verhältniss des Volums der fertigen Verbindung zu dem Volum der unverbundenen Elementargase steigt von $^2/_2 = 1$ bei dem Chlorwasserstoff (Verbindung ohne Verdichtung), durch $^3/_2$ bei dem Wasser (Verdichtung auf $^2/_3$), auf $^4/_2 = 2$ bei dem Ammoniak (Verdichtung auf $^1/_2$).

In den angeführten Verbindungen wie überhaupt in jeder chemischen Verbindung werden die Volume, die in die Constitution einer flüchtigen Verbindung eintreten, alle auf 2 Volumina condensirt, wie gross auch die Zahl dieser Volumen sein mag.

§ 22. **Theorie der Atome und Molecüle.** Alle Körper sind theilbar. Bei gasförmigen und flüssigen Körpern gelingt eine solche Theilung leicht, bei festen ist sie oft schwierig. Durch Anwendung geeigneter mechanischer Hilfsmittel, wie Hammer, Feile, Säge, Bohrer u. s. w. ist auch in letzteren Falle eine Zerkleinerung immer möglich.

Von einem Stück Eisen können wir zunächst durch Hammerschläge grössere oder kleinere Stücke abtrennen; durch eine Feile lassen sich von diesen wiederum kleinere Partikelchen abtrennen und wenn wir eine recht feine Feile nehmen, so bekommen wir auf diese Weise wirklich sehr fein vertheiltes Eisen. Man sieht also, dass die Theilbarkeit desto weiter sich erstreckt, je vollkommenere Instrumente man anzuwenden vermag. Immerhin aber lassen sich die mit Instrumenten hergestelltenTheilchen eines Körpers, wie z. B. die Theilchen der Eisenfeile, mit freiem oder

bewaffnetem Auge noch erkennen. In einer chemischen Verbindung aber, z. B. in dem Eisensulfid, lassen sich die einzelnen Bestandtheile, wie wir bereits § 5 hervorgehoben haben, nicht mehr erkennen. Das Eisen und der Schwefel müssen sich demnach in äusserst kleine Theilchen zertheilt und als solche mit einander verbunden haben.

Wir dürfen somit annehmen, dass die Körper durch chemische Einwirkungen noch in weit kleinere Theile zertheilt werden können, als wir dies mit den vollkommensten Instrumenten zu thun vermögen. Die merkwürdige und feststehende Thatsache der bestimmten und vielfachen Verbindungsverhältnisse der Elemente führt jedoch zu dem Schlusse, dass auch durch chemische Einwirkung die Theilbarkeit nicht bis in das Unendliche fortgehen, dass dieselbe vielmehr über eine gewisse Grenze hinaus nicht weiter fortgesetzt werden kann.

Man nimmt deshalb an, dass die Theilbarkeit der Körper wie die Zerlegbarkeit (§ 6) derselben eine Grenze hat, und dass die Elemente aus kleinsten nicht weiter theilbaren und zerlegbaren Theilchen bestehen, welche eine bestimmte Grösse und ein bestimmtes Gewicht besitzen. Man nennt diese kleinsten Theilchen Atome (ein Untheilbares, von α priv. und τεμνειν, schneiden). Es ist klar, dass es so viele verschiedene Arten von Atomen gibt als Elemente existiren und dass diese Atome sich unter einander durch irgend welche Eigenschaften unterscheiden müssen.

Zusammengesetzte Körper können im strengen Sinne des Wortes keine Atome haben, denn selbst das kleinste Theilchen einer Verbindung, wenn es auch mechanisch nicht weiter theilbar ist, lässt sich doch auf chemischem Wege noch in seine Elementarbestandtheile zerlegen. Das denkbar kleinste Theilchen von Schwefeleisen muss immer noch in Eisen und Schwefel zerlegbar sein. Für derartige kleinste Theilchen, welche zwar im physikalischen, nicht aber im chemischen Sinne untheilbar sind, hat man den Namen Molecüle (Massentheilchen, von molecula, diminutiv von moles, die Masse) eingeführt.

Die Molecüle existiren frei, die Atome dagegen nicht. Wenn Atome aus Verbindungen ausgeschieden werden und sie finden ungleichartige Atome vorhanden, mit denen sie sich verbinden können, so vereinigen sie sich mit denselben zu Molecülen von Verbindungen. Sind keine ungleichartigen Atome vorhanden, mit denen sie sich verbinden können, so treten sie mit gleichartigen Atomen zu Melocülen von Elementen zusammen. Man spricht daher von Wasserstoff-, Chlor-, Sauerstoff-, Quecksilber-Atomen und von Wasserstoff-, Chlor-, Sauerstoff-, Quecksilber-, Chlorwasserstoff-, Wasser-, Quecksilberoxyd-Molecülen.

Die Molecüle, so nimmt man ferner an, liegen nicht dicht nebeneinander, sondern sind durch Zwischenräume getrennt, die

bei den Gasen so gross sind im Verhältniss zu der Grösse der Molecüle selbst, dass die Grösse der letzteren gegen den sie trennenden Raum verschwindet.

Aus dem Gesagten folgt:

*Ein Atom ist die kleinste Menge eines Elementes, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann. Ein Molecül ist die kleinste Menge eines Körpers, Element oder Verbindung, welche im freien Zustand auftritt und an chemischen Vorgängen Theil nimmt.*

Bei Annahme von Atomen findet das Gesetz der bestimmten und das Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse der Elemente eine einfache Erklärung, denn es ist klar, dass, wenn ein Atom Wasserstoff ein bestimmtes Gewicht, z. B. ein Gewicht = 1, ein Atom Chlor ein Gewicht = 35,5 besitzt, diese beiden Elemente sich nur in dem Gewichtsverhältnisse 1 : 35,3 mit einander verbinden können und dass, wenn ein Atom Sauerstoff ein Gewicht = 16 besitzt, bei jeder höheren Verbindungsstufe des Stickstoffs mit dem Sauerstoff die Gewichtsmenge des letzteren sich sprungsweise um die Zahl 16 oder ein Mehrfaches erhöhen muss; es beruht dies auf der Untheilbarkeit und Unzerlegbarkeit der Atome.

Wie das Gesetz der bestimmten und vielfachen Verbindungsverhältnisse bei Annahme von Atomen eine genügende und befriedigende Erklärung findet, so ist dies noch bei vielen anderen Erscheinungen im Gebiete der Chemie und Physik der Fall, weshalb die soeben vorgetragene Anschauungsweise, welche man die „*atomistische Theorie*“ nennt, gegenwärtig von allen Chemikern und Physikern angenommen ist.

§ 23. **Chemische Anziehungskraft.** Die den Atomen inwohnende Eigenschaft der Anziehung, vermöge welcher sie sich mit anderen Atomen zu Molecülen von Elementen oder Verbindungen vereinigen können, nennt man *chemische Anziehungskraft, Verwandtschaft* oder *Affinität* im Gegensatz zu den physikalischen Anziehungskräften, Cohäsion und Adhäsion, welche erst an den durch die chemische Anziehung gebildeten Molecülen wirksam sind.

Früher erklärte man die Affinität als die Kraft, welche die Atome verschiedener Substanzen vereinigt und zusammenhält. Dies war offenbar ungenau, denn die Kraft, die zwei Atome Wasserstoff im Wasserstoffmolecül zusammenhält, ist ebenso gut Affinität, wie die, welche in dem Chlorwasserstoffmolecül ein Atom Wasserstoff an ein Atom Chlor bindet.

Die chemische Anziehungskraft ist bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. Die Atome derjenigen Elemente, welche in der electro-chemischen Spannungsreihe am weitesten von einander entfernt stehen, zeigen im Allgemeinen das grösste Bestreben sich zu verbinden. Kalium und Sauerstoff z. B. besitzen grosse Affinität zu einander, Gold und Sauerstoff eine sehr geringe. Die relative Stärke der Affinität wird als *Verwandtschaftsgrad* bezeichnet.

Körper, welche in Folge ihrer verschiedenen Affinität auf einander einwirken (reagiren), heissen Agentien oder Reagentien, der chemische Vorgang selbst eine Reaction.

Die Affinitätsgrösse ist bei denselben Körpern nicht immer gleich, sondern unter verschiedenen Verhältnissen kann dieselbe bei ein und demselben Körper eine sehr wechselnde sein. Die Momente, welche die Affinität und ihre Stärke beeinflussen, sind folgende:

a) Der Aggregat-Zustand und die Innigkeit der Berührung. Die chemische Anziehungskraft zwischen den Atomen wirkt nur auf unmessbar kleine Entfernung. Soll daher irgend eine Verbindung aus ihren Elementen hergestellt werden, so ist vor Allem nothwendig, dass die Molecüle der Elemente in gegenseitige nahe Berührung kommen. Alles was daher eine innige Berührung der Körper herbeiführt, steigert die Affinität. Der flüssige Aggregatzustand der Körper ist daher einer der mächtigsten Hebel der Affinitätswirkungen, denn der flüssige Aggregatzustand ist offenbar der die Berührung am meisten begünstigende; bei festen Körpern steigert ihre Affinität die möglichst feine Vertheilung durch Pulverisiren und innige Mischung, bei gasförmigen Körpern ihre Diffusion, d. h. ihre innige Vermischung und gleichmässige Vertheilung.

b) Der Entstehungszustand (status nascendi). Eine auffallend gesteigerte Affinität zeigen die Körper in dem Momente ihrer Abscheidung aus Verbindungen im sogenannten status nascendi.

Freier Schwefel z. B. vermag sich mit freiem Wasserstoff nicht zu verbinden, aber die Vereinigung erfolgt leicht, wenn beide in dem Augenblicke ihrer Abscheidung aus anderen Verbindungen zusammentreffen, wie dies u. a. bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Schwefeleisen (§ 7) der Fall ist. Es beruht dieses darauf, dass das kleinste Theilchen eines Elementes im freien Zustande nicht aus einem einzelnen Atom, sondern einer Atomgruppe, einem Molecül, besteht. Bevor also ein Atom eines Elementes, das im freien (schon abgeschiedenen) Zustande vorhanden ist, eine Verbindung eingehen kann, muss erst die Kraft überwunden werden, durch welche es mit den übrigen im Molecül in Verbindung gehalten wird. Wird dagegen ein Element aus einer Verbindung abgeschieden, so sind die Atome im Momente des Ausscheidens isolirt und bringen ihre ganzen freien Affinitäten mit; sind Körper gegenwärtig, auf die diese Atome chemisch einwirken können, so werden erstere angegriffen, indem hier die chemische Anziehungskraft des freien Atoms in's Spiel kommt.

c) Der Grad der Löslichkeit und Flüchtigkeit der Produkte, welche aus den Bestandtheilen der auf einander einwirkenden Substanzen entstehen können.

In Lösungen verbinden sich auch gegen die Stärke der Affinität diejenigen Körper, welche unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bilden. Es können daher zwei auflösliche zusammengesetzte Körper in Lösung nicht ohne Zersetzung gemischt werden, wenn eines von den Produkten, welche sich bilden können, ein unlöslicher Körper ist.

Wird z. B. eine wässerige Lösung von Kaliumcarbonat mit Essigsäure versetzt, so bilden sich stets Kaliumacetat und freies Kohlensäureanhydrid; trifft aber Kohlensäureanhydrid mit Kaliumacetat in weingeistiger Lösung

zusammen, so bildet sich Kaliumcarbonat und freie Essigsäure, weil das Kaliumcarbonat in Weingeist unlöslich ist.

Nicht flüchtige oder wenig flüchtige Körper von schwacher Affinität scheiden bei höherer Temperatur flüchtige Körper von stärkerer Affinität aus.

Wird z. B. eine Lösung von Kaliumsilicat mit Schwefelsäure versetzt, so bilden sich Kaliumsulfat und Kieselsäure. Wird dagegen Kaliumsulfat mit Kieselsäure der Glühhitze ausgesetzt, so bildet sich Kaliumsilicat und Schwefelsäureanhydrid wird frei, weil letzteres ein beim Erhitzen sich verflüchtigender Körper ist, während Kieselsäureanhydrid feuerbeständig ist.

d) Contactwirkungen. Die Gegenwart gewisser Substanzen übt, ohne dass diese Körper selbst Veränderung erleiden, Einfluss auf die Affinität anderer Körper aus. Man nennt einen solchen Körper Contactsubstanz und bezeichnet die Wirkung als Contactwirkung, Catalyse.

In Berührung mit einem Stück blanken Platinblech verbinden sich u. a. Wasserstoff und Sauerstoff langsam zu Wasser, und Platinschwamm oder Platinmohr bewirken sogar momentane, mit Explosion verbundene Vereinigung.

e) Wärme. Die Erwärmung bis zu einem gewissen Grade steigert in der Regel die Affinität der Körper, andrerseits bewirkt das Erwärmen über eine gewisse Grenze das Zerfallen der zusammengesetzten Körper in ihre Bestandtheile. Es ist wenigstens wahrscheinlich, dass es für jede Verbindung einen Wärmegrad gibt, bei welchem sie nicht mehr bestehen kann, denn weitaus die Mehrzahl derselben vermag den höchsten Temperaturen, die wir hervorbringen können, nicht zu widerstehen. Uebrigens ist die Zersetzungstemperatur der verschiedenen Verbindungen ausserordentlich verschieden; sie kann noch unter dem Gefrierpunkt liegen und andererseits die stärkste Weissgluth sein.

Wir hatten schon bei den § 5 und 6 angeführten Beispielen der Vereinigung von Schwefel und Eisen und der Zersetzung des Quecksilberoxydes Gelegenheit, auf den Einfluss der Wärme und die Art ihrer Wirkung aufmerksam zu werden.

f) Electricität. Die Electricität bewirkt gleichfalls mittelbar durch Temperaturerhöhung in einigen Fällen chemische Vereinigung, in anderen Zersetzung. So veranlassen electrische Funken die augenblickliche Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, sowie von Wasserstoff und Chor, während Ammoniakgas bei anhaltendem Durchschlagen electrischer Funken, in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt wird. Dagegen wirkt der electrische Strom nur zersetzend und muss sogar als das mächtigste Zersetzungsmittel bezeichnet werden, welches wir besitzen.

g) Licht. Manchmal begünstigt das Licht die Vereinigung zweier Stoffe. Chlorgas und Wasserstoffgas, die im Dunkeln ohne Einwirkung auf einander sind, vereinigen sich im Sonnenlichte sogleich zu Chlorwasserstoffsäure. Oefter jedoch wirkt das Licht zersetzend, namentlich auf viele Verbindungen der sogenannten edlen Metalle (Silber z. B.).

§ 24. **Bestimmung der Atom- und Moleculargewichte.** Das Gewicht eines einzelnen Atoms oder Molecüls eines Körpers nach absoluten Gewichtseinheiten (Grammen z. B.) anzugeben, ist unmöglich. Ein einzelnes Atom oder Molecül ist nicht darstellbar, nicht wahrnehmbar; was unsere Sinne wahrnehmen können, sind immer Aggregate vieler Atome oder Molecüle. Aber in einer solchen Ansammlung vieler Atome oder Molecüle kann man auf das Verhältniss der Gewichte der einzelnen Atome oder Molecüle schliessen, wenn Annahmen zu Grunde liegen, nach welchem Zahlenverhältniss dieselben in einem bestimmten Volumen vorhanden sind.

Vor allem ist es nöthig, Eine Substanz als Ausgangspunkt des Vergleichs, als Einheit anzunehmen und alle Substanzen in Bezug auf Atomgrösse und Moleculargrösse mit dieser Einen Substanz zu vergleichen. Als solche Einheit hat man nun aus mehrfachen Gründen wie bei der Bestimmung der Volumgewichte der Gase den Wasserstoff gewählt.

H (Zeichen für Wasserstoff) = 1 Atom = 1 Volum = 1 Gewichtstheil.

Moleculargewicht. Im gasförmigen Zustande haben alle, sowohl die einfachen als die zusammengesetzten Körper, denselben Ausdehnungscoëfficienten, d. h. sie vermehren bei gleicher Temperaturerhöhung ihr Volum um ein Gleiches, auch nimmt dasselbe unter sonst gleichen Verhältnissen, mit gleicher Druckzunahme um ein Gleiches ab. Alle Gase besitzen demnach gleiche Elasticität.

Da man allgemein annimmt, dass sich die Molecüle der Gase in fortwährender Bewegung befinden und dass ihre Elasticitätskraft von dem Stosse ihrer Molecüle gegen die Wände der sie einschliessenden Gefässe herrührt, so besteht die einfachste Erklärung der Erscheinung, dass sie unter denselben Bedingungen dieselbe Elasticität haben, in der Annahme, dass alle Gase in gleich grossem Raume bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten.

Angenommen die Anzahl der Molecüle in einem Liter Wasserstoff wäre 1000, so müsste auch ein Liter Chlor 1000 Molecüle enthalten, ebenso ein Liter Sauerstoff, Stickstoff, Chlorwasserstoff, Wassergas, Ammoniakgas etc., wenn alle sich genau unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur befinden. Ein Liter Chlor wiegt nun 35,5 mal so viel als ein Liter Wasserstoff, folglich wiegt $^1/_{1000}$ Liter Chlor, d. h. nach unserer Annahme ein Molecül, 35,5 mal so viel als $^1/_{1000}$ Liter Wasserstoff, d. h. als ein Molecül Wasserstoff. Hieraus folgt allgemein: Die Gewichte der Molecüle, die Moleculargewichte, verhalten sich wie die Gewichte gleicher Volume der gasförmigen Stoffe bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Nehmen wir ferner an, wir hätten ein Liter Wasserstoff (H) und ein Liter Chlor (Cl) sich zu Chlorwasserstoff (HCl) vereinigen

lassen, so würden wir 2 Liter HCl erhalten. Ein Liter H enthalte, wie gesagt, 1000 Molecüle, ebenso ein Liter Cl, so müssen daraus, — da 2 Liter Chlorwasserstoff entstanden sind und gleiche Räume gleich viel Molecüle enthalten — 1000 $\times$ 2 = 2000 Molecüle HCl entstanden sein. Jedes Molecül besteht aber aus H und Cl, folglich müssen in den 2000 Molecülen HCl 2000 Bestandtheilchen H und 2000 Bestandtheilchen Cl enthalten sein. Oder, da wir für die 2000 Molecüle HCl 1000 Molecüle H und 1000 Molecüle Cl verwendet haben, so muss jedes Molecül H und jedes Molecül Cl wiederum zwei noch kleinere Bestandtheilchen (Atome) besitzen, die in gleicher Weise mit einander verbunden sind, wie H und Cl im Chlorwasserstoffgas. Es besteht also ein Molecül Chlorwasserstoff aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Chlor, ein Molecül Wasserstoff aus zwei Atomen Wasserstoff und ein Molecül Chlor aus 2 Atomen Chlor.

Da nun nach § 21 sich
1 Vol. = 1 At. H mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff,
2 Vol. = 2 At. H mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasser,
3 Vol. = 3 At. H mit 1 Vol. Stickstoff zu 2 Vol. Ammoniak
vereinigen oder allgemein ausgedrückt, das Volumen der Verbindung immer doppelt so gross ist als dasjenige, welches einem Volum oder Atom H entspricht, so ist das Moleculargewicht diejenige Menge eines Körpers, welche im Gaszustande den Raum von 2 Volumen (Atomen) Wasserstoff einnimmt.

Aus diesen Thatsachen und Betrachtungen ergibt sich:

1) Die Molecüle aller einfachen und zusammengesetzten Körper sind gleich gross und nehmen denselben Raum ein, wie 2 Atome Wasserstoff.

2) Man findet deswegen das Moleculargewicht eines Körpers, wenn man dessen Volumgewicht als Gas oder Dampf (G. V. G.), seine Dampfdichte, mit 2 multiplicirt.

Bei Feststellung des Moleculargewichtes solcher einfachen oder zusammengesetzten Körper, welche nicht in Gasform übergeführt werden können, sind die Analogien massgebend, welche der betreffende Körper mit solchen Elementen oder Verbindungen zeigt, deren Moleculargewicht auf die angegebene Weise bestimmt worden ist.

Atomgewicht. Um das Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen, ist die Kenntniss des Moleculargewichtes dieses Körpers im freien Zustande und die aller oder doch wenigstens der Mehrzahl seiner Verbindungen erforderlich; ausserdem muss man die procentische Zusammensetzung der letzteren kennen. Man nimmt dann als Atomgewicht dieses Elementes diejenige ganze Zahl an, die der grösste gemeinschaftliche Nenner für seine in dem freien Molecül sowohl als in dem seiner Verbindungen enthaltenen Gewichtsmengen ist.

Es kann ja auch ein Molecül nur eine ganze Anzahl von Atomen enthalten, da diese untheilbar sind; und das Gewicht einer beliebigen Anzahl von Atomen musste stets durch das eines einzigen Atomes ohne Rest theilbar sein.

Es soll z. B. das Atomgewicht des Stickstoffs bestimmt werden. Die Versuche haben bei den Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff in Bezug auf das Moleculargewicht und die Zusammensetzung zu folgenden Ergebnissen geführt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Molecül | = 28 Stickstoff | enthalten | 28 Stickstoff | | |
| 1 „ | = 17 Ammoniak | „ | 14 „ | und | 3 Wasserstoff |
| 1 „ | = 44 Stickoxydul | „ | 28 „ | „ | 16 Sauerstoff |
| 1 „ | = 30 Stickoxyd | „ | 14 „ | „ | 16 „ |
| 1 „ | = 46 Stickstoffperoxyd | „ | 14 „ | „ | 32 „ |
| 1 „ | = 108 Salpetersäureanhydrid | „ | 28 „ | „ | 80 „ |
| 1 „ | = 63 Salpetersäure | „ | 14 „ | „ | 49 Sauerst. und Wasserstoff |
| 1 „ | = 52 Cyan | „ | 28 „ | „ | 24 Kohlenstoff. |

Wir sehen, dass der Stickstoff in das Molecül der hier angeführten Verbindungen mit einem Gewicht von bald 14, bald 28 eintritt. 14 ist der grösste gemeinschaftliche Nenner dieser Zahlen und stellt somit das Atomgewicht des Stickstoffs dar. Wollte man diese Schlussfolgerung umstossen, so müsste erst eine neue Verbindung des Stickstoffs aufgefunden werden, in deren Molecül eine Gewichtsmenge Stickstoff einträte, die einem Bruchtheil von 14 entspräche.

Viele Elemente gibt es, deren Atomgewichte in solcher Weise zu bestimmen nicht möglich ist: nämlich alle diejenigen, welche keine oder nur wenige flüchtige Verbindungen bilden, für die sich ausser der Zusammensetzung auch das Moleculargewicht mit Sicherheit ermitteln liesse. Bei solchen Elementen muss man zur Ermittelung der Atomgewichte *indirekte* Methoden einschlagen; Die am häufigsten zur Anwendung kommende stützt sich auf die *Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten.*

Vergleicht man die in der oben erwähnten Weise bestimmten Atomgewichte einzelner der Elemente mit den specifischen Wärmen derselben Elemente (für den festen Zustand derselben), so findet man, dass je grösser das Atomgewicht sich darstellt, um so kleiner die specifische Wärme wird, und umgekehrt, kurz *dass sie einander verkehrt proportional sind, oder dass das Produkt aus beiden eine constante Zahl ist.**)

Specifische Wärme × Atomgewicht = constante Zahl.

Nehmen wir einige Beispiele:

| | Spec. Wärme für 1 Gew.-Th. | Atomgewicht | Produkt = spec. Wärme des Atoms (Atomwärme) |
|---|---|---|---|
| Jod . . . | 0,0541 | 127 | 6,87 |
| Schwefel . | 0,2026 | 32 | 6,48 |
| Selen . . . | 0,0762 | 79,5 | 6,06 |
| Arsen . . | 0,0814 | 75 | 6,10 |
| Quecksilber | 0,0320 | 200 | 6,40 |
| Cadmium . | 0,0567 | 112 | 6,36 |
| | | | Mittel = 6,38. |

*) Diese Regel ist nicht ohne Ausnahme.

Diese constanten Zahlen, welche durch die erwähnte Multiplication zu Stande kommen, sind demnach die specifischen Wärmen für die den Atomgewichten entsprechenden Mengen, d. h. für die Atome selbst. Wenn die spec. Wärme für 1 Th. Jod 0,0541 ist, so ist sie für 127 Th. Jod (127 × 0,0541) 6,87; die spec. Wärme von 32 Th. Schwefel ist 6,48, von 75 Arsen 6,10 etc. Und da 127 Th. Jod = 1 Atom Jod, 32 Th. Schwefel = 1 Atom Schwefel etc. sind, so zeigt diese Ueberlegung, dass die spec. Wärme der Atome, oder dass die Atomwärme aller Elemente gleich oder nahezu gleich ist.

Weil die Atomwärme gleich ist der specifischen Wärme multiplicirt mit dem Atomgewicht, so ist die

$$\text{spec. Wärme} = \frac{\text{Atomwärme d. i. } 6{,}38}{\text{Atomgewicht.}}$$

$$\text{und das Atomgewicht} = \frac{\text{Atomwärme d. i. } 6{,}38}{\text{spec. Wärme.}}$$

Um x, das Atomgewicht eines Elementes, zu finden, bestimmt man die specifische Wärme des letzteren und dividirt die Zahl 6,38 durch die gefundene specifische Wärme.

Es sei z. B. unsere Aufgabe, uns mit dem Atomgewichte des Goldes bekannt zu machen. Wir dividiren die Zahl 6,38 durch die spec. Wärme des Goldes, die man zu 0,0324 gefunden hat, und erhalten dann $\frac{6{,}38}{0{,}0324} = 197$.

§ 25. **Chemische Zeichen.** Jedem Element hat man ein Zeichen (Symbol) beigelegt; dasselbe ist aus dem ersten Buchstaben seines Namens, welchem in einigen Fällen ein zweiter Buchstabe hinzugefügt ist, gebildet. So ist z. B. die Bezeichnung für Jod J, für Schwefel S, für Silicium Si, für Arsen As. Bei einigen sind die Anfangsbuchstaben vom lateinischen Namen der Elemente hergeleitet, so bei Wasserstoff = Hydrogenium (H), Sauerstoff = Oxygenium (O), Quecksilber = Hydrargyrum (Hg), Blei = Plumbum (Pb) u. s. w.

Die Symbole sind Atomsymbole, d. h. Ausdrücke für je ein Atom eines Elementes. Wir verbinden demnach mit einem Symbol alle die Vorstellungen, wie wir sie vom Atom des gemeinten Elementes haben. Also zunächst legen wir den Symbolen nicht blos qualitative, sondern auch quantitative Bedeutung unter. O z. B. bedeutet für den Chemiker nicht blos Sauerstoff, sondern 1 Atom Sauerstoff, d. h. 16 Gewichtseinheiten.

Die auf Seite 44 folgende Tabelle enthält die Namen*) der Elemente (alphabetisch geordnet), ihre Symbole, mit welchen man sie gewöhnlich bezeichnet und ihre Atomgewichte. Den Symbolen sind die Valenzzeichen (s. § 28) beigefügt.

*) Die Namen der selteneren oder weniger wichtigen Elemente sind klein gedruckt.

| Namen der Elemente. | Symbole. | Atomgewichte. |
|---|---|---|
| Aluminium | $Al^{IV}$ | 27,4 |
| Antimon (Stibium) | $Sb^{V}$ | 122 |
| Arsen | $As^{V}$ | 75 |
| Barium | $Ba''$ | 137 |
| Berillium | $Be''$ | 9,3 |
| Blei (Plumbum) | $Pb''$ | 207 |
| Bor | $B'''$ | 11 |
| Brom | $Br'$ | 80 |
| Cadmium | $Cd''$ | 112 |
| Caesium | $Cs'$ | 133 |
| Calcium | $Ca''$ | 40 |
| Cerium | $Ce''$ | 92 |
| Chlor | $Cl'$ | 35,5 |
| Chrom | $Cr^{IV}$ | 52 |
| Didym | $Di''$ | 95 |
| Eisen (Ferrum) | $Fe^{IV}$ | 56 |
| Erbium | $E''$ | 112,6 |
| Fluor | $Fl'$ | 19 |
| Gold (Aurum) | $Au'''$ | 197 |
| Indium | $In''$ | 75,6 |
| Jod | $J'$ | 127 |
| Iridium | $Ir^{IV}$ | 197,4 |
| Kalium | $K'$ | 39 |
| Kobalt (Cobaltum) | $Co^{IV}$ | 58,8 |
| Kohlenstoff (Carbonium) | $C^{IV}$ | 12 |
| Kupfer (Cuprum) | $Cu''$ | 63,4 |
| Lanthan | $La''$ | 92 |
| Lithium | $Li'$ | 7 |
| Magnesium | $Mg''$ | 24 |
| Mangan | $Mn^{IV}$ | 55 |
| Molybdän | $Mo^{VI}$ | 96 |
| Natrium | $Na'$ | 23 |
| Nickel | $Ni^{IV}$ | 58,8 |

| Namen der Elemente. | Symbole. | Atomgewichte. |
|---|---|---|
| Niobium | $Nb^{V}$ | 94 |
| Osmium | $Os^{IV}$ | 199,4 |
| Palladium | $Pd^{IV}$ | 106,6 |
| Phosphor | $P^{V}$ | 31 |
| Platin | $Pt^{IV}$ | 197,4 |
| Quecksilber (Hydrargyrum) | $Hg''$ | 200 |
| Rhodium | $Rh^{IV}$ | 104,4 |
| Rubidium | $Rb'$ | 85,4 |
| Ruthenium | $Ru^{IV}$ | 104,4 |
| Sauerstoff (Oxygenium) | $O''$ | 16 |
| Schwefel | $S''$ | 32 |
| Selen | $Se''$ | 79,4 |
| Silber (Argentum) | $Ag'$ | 108 |
| Silicium | $Si^{IV}$ | 28 |
| Stickstoff (Nitrogenium) | $N^{V}$ | 14 |
| Strontium | $Sr''$ | 87,5 |
| Tantal | $Ta^{V}$ | 182 |
| Tellur | $Te''$ | 128 |
| Thallium | $Tl'$ | 204 |
| Thorium | $Th^{IV}$ | 231 |
| Titan | $Ti^{IV}$ | 50 |
| Uran | $U^{IV}$ | 120 |
| Vanadium | $V^{V}$ | 51,3 |
| Wasserstoff | $H'$ | 1 |
| Wismuth (Bismuthum) | $Bi'''$ | 208 |
| Wolfram | $W^{VI}$ | 184 |
| Ytrium | $Y''$ | 61,7 |
| Zink | $Zn''$ | 65 |
| Zinn (Stannum) | $Sn^{IV}$ | 118 |
| Zirkonium | $Zr^{IV}$ | 89,6 |

§ 26. **Chemische Formeln und Gleichungen.** Die Bezeichnung einer chemischen Verbindung durch die Atomzeichen ihrer Bestandtheile nennt man eine chemische Formel. So stellt HgO das Molecül einer Verbindung dar, die aus 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Sauerstoff besteht.

Wenn zwei oder mehrere Atome eines Elementes in eine Verbindung eintreten, so bezeichnet man dieses dadurch, dass man unten zur Rechten an das Atomzeichen des Elements die Zahl setzt, welche anzeigt, wie viel mal ein Atom desselben in der Verbindung enthalten ist. So stellt $HgCl_2$ das Molecül einer Verbindung dar, die aus einem Atom Quecksilber und zwei Atomen Chlor besteht.

Bei der Bildung der Formel einer Verbindung setzt man stets denjenigen Theil der Verbindung, der sich am electropositivsten verhält, zuerst, doch wird diese Regel nur bei den bloss aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen streng eingehalten.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| HgO | nicht | OHg | bedeutet | 1 | Molecül | Quecksilberoxyd |
| HgS | „ | SHg | „ | 1 | „ | Ouecksilbersulfid |
| HCl | „ | ClH | „ | 1 | „ | Chlorwasserstoff. |

Da das Symbol eines jeden Elementes nicht nur dessen Natur, sondern zugleich auch die Grösse des Atomgewichts ausdrückt, so ist klar, dass aus der Formel einer Verbindung ihr Moleculargewicht ersichtlich wird.

Das Gewicht eines Molecüls ist gleich der Summe der Gewichte der in ihm enthaltenen Atome. Um dasselbe zu finden, multiplicirt man das Atomgewicht eines jeden der das Molecül bildenden Elemente mit seinem Exponenten und addirt die Produktzahlen zu einander. Beispielsweise wollen wir hier das Moleculargewicht der Schwefelsäure berechnen, deren Formel $H_2SO_4$ ist

| | |
|---|---|
| 2 Atome Wasserstoff wiegen | $2 \times 1 = 2$ |
| 1 Atom Schwefel wiegt | 32 |
| 4 Atome Sauerstoff wiegen | $4 \times 16 = 64$ |

Das Moleculargewicht der Schwefelsäure ist also $= 98$

Kennt man die Mengen der Elemente, die in einer bestimmten, das Molecül darstellenden Gewichtsmenge der Verbindung vorhanden ist, so lässt sich aus diesen durch eine einfache Proportion berechnen, wie viel Theile von den einzelnen Elementen in einer beliebigen Quantität einer Verbindung enthalten sind.

Es sei z. B. zu berechnen, wie viel Gramme Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff in 294 g Schwefelsäure enthalten sind. In je 98 g Schwefelsäure sind je 2 g Wasserstoff, 32 g Schwefel und 64 g Sauerstoff enthalten, folglich in 294 g Schwefelsäure so oft 2 g Wasserstoff, 32 g Schwefel und 64 Grm. Sauerstoff als 98 in 294 enthalten ist:

$98 : 2 = 294 : x; \quad x = 6$ g Wasserstoff;
$98 : 32 = 294 : x; \quad x = 96$ g Schwefel;
$98 : 64 = 294 : x; \quad x = 192$ g Sauerstoff.

Ebenso leicht kann man die Quantitäten Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff, welche in 100 Th. Schwefelsäure enthalten sind, d. h. die procentische Zusammensetzung der Schwefelsäure berechnen. Man hat dann die Proportionen:

$98 : 2 = 100 : x; \quad x = 2{,}04\ \%$ Wasserstoff;
$98 : 32 = 100 : x; \quad x = 32{,}65\ \%$ Schwefel;
$98 : 64 = 100 : x; \quad x = 65{,}30\ \%$ Sauerstoff.

Nachdem wir auf diese Weise erfahren haben, wie man mit Hilfe einer Formel die qualitative und quantitative Zusammensetzung und das Moleculargewicht einer durch dieselbe dargestellten Verbindung ermitteln kann, wollen wir jetzt umgekehrt auch sehen, wie man für einen gegebenen Körper eine Formel feststellen kann.

Zunächst muss man sich, um die Formel für einen zusammengesetzten Körper zu finden, mit dessen procentischer Zusammensetzung bekannt machen und sein Moleculargewicht bestimmen; durch eine Reihe von Proportionen berechnet man dann die Zusammensetzung der Gewichtsmenge des Körpers, die ein Molecül desselben darstellt; hierauf dividirt man die Mengen der verschiedenen ihn zusammensetzenden Elemente durch ihre Atomgewichte; der erhaltene Quotient gibt an, wie viel Atome von jedem in der Verbindung vorhanden sind.

Ein specielles Beispiel diene zur Erläuterung: Angenommen es sei die Formel der Salpetersäure aufzustellen. Aus der angestellten Analyse dieser Verbindung ergibt sich, dass dieselbe 22,2 % Stickstoff, 1,6 Wasserstoff und 76,2 % Sauerstoff enthält. Das Moleculargewicht der Säure ergibt sich zu 63.

Nun stellen wir folgende Proportionen auf:

$$1)\ 100 : 22{,}2 = 63 : x; \quad x = 14;$$
$$2)\ 100 : 1{,}6 = 63 : x; \quad x = 1;$$
$$3)\ 100 : 76{,}2 = 63 : x; \quad x = 48;$$

Ein Molecül Salpetersäure wiegt also 63 und enthält 14 Stickstoff, 1 Wasserstoff und 48 Sauerstoff.

Da nun 1 Atom Stickstoff 14 wiegt, erhalten wir die in einem Molecül Salpetersäure enthaltene Anzahl von Stickstoffatomen, wenn wir 14, die Stickstoffmenge, die im Molecül der Säure enthalten ist, durch 14 dividiren; $\frac{14}{14} = 1$; die Säure enthält also 1 Atom Stickstoff; da ferner 1 Atom Wasserstoff = 1 wiegt, so ist $\frac{1}{1} = 1$ Atom Wasserstoff, und da endlich 1 Atom Sauerstoff = 16 wiegt, so ist $\frac{48}{16} = 3$ Atome Sauerstoff. Die Formel der Salpetersäure ist also $HNO_3$.

Eine Zahl zur Linken einer Formel multiplicirt die ganze Verbindung. So bezeichnet 2 HgO zwei Molecüle Quecksilberoxyd; $3\,H_2SO_4$ bezeichnet drei Molecüle Schwefelsäure.

Die Bezeichnung eines chemischen Processes durch die Symbole und Formeln der verschiedenen auf einander einwirkenden (reagirenden) Elemente und Verbindungen nennt man eine chemische Gleichung. In diesen Gleichungen enthält die linke Seite die Symbole und Formeln der in die Reaction eintretenden, die rechte Seite die Symbole und Formeln der durch die Reaction neugebildeten Substanzen. Die Zeichen +, — und = werden fast in ihrem algebraischen Sinne gebraucht; das Zeichen + be-

deutet „Addition zu“ oder eigentlicher „Mischung mit“. Das Zeichen — bedeutet „Hinwegnahme von“ und das Zeichen = „Gleichwerthigkeit mit“ oder „Umwandlung in“.

Die Gleichung $Hg + O = HgO$, bedeutet also: Ein Gemenge von 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Sauerstoff verwandelt sich in ein Molecül Quecksilberoxyd; oder 1 Atom Quecksilber mit 1 Atom Sauerstoff gemischt gibt 1 Molecül Quecksilberoxyd oder auch ein Atom Quecksilber und 1 Atom Sauerstoff verbinden sich zu 1 Molecül Quecksilberoxyd.

$HgO = Hg + O$ bedeutet: 1 Molecül Quecksilberoxyd zersetzt sich in 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Sauerstoff.

Streng genommen müssten die angeführten Gleichungen heissen:

$$Hg_2 + O_2 = 2\,HgO,$$
$$2\,HgO = Hg_2 + O_2,$$

da ein Molecül Sauerstoff, d. h. die kleinste Menge Sauerstoff, welche aus einer Reaction hervorgehen oder eine solche hervorrufen kann, aus 2 Atomen besteht. Der Einfachheit halber bedient man sich jedoch für Formelgleichungen, bei welchen Elemente als Glieder fungiren, meist der einfacheren atomistischen Schreibweise.

Um eine Gleichung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, hat man sich zu erinnern, dass bei chemischen Reactionen nichts verloren geht, dass also die Summe der Atomgewichte auf der einen gleich der Summe der Atomgewichte auf der anderen Seite des Gleichheitszeichens sein muss.

Bei complicirteren Gleichungen geschieht die Prüfung zweckmässig nach folgendem Schema:

$$8\,HNO_3 + 3\,Cu = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

| | | |
|---|---|---|
| H | 8 | 4 . 2 = 8 |
| N | 8 | 3 . 2 = 6 + 2 = 8 |
| O | 8 . 3 = 24 | 3 . 2 . 3 = 18 + 4 + 2 = 24 |
| Cu | 3 | 3 |

Die Bedeutung der chemischen Formeln und Gleichungen ist eine doppelte. Zunächst bieten sie ein Mittel dar, um einen chemischen Process sehr anschaulich darzustellen; sie zeigen uns das Spiel der Verwandtschaften, das Zerfallen chemischer Verbindungen und Entstehung neuer ohne Anwendung vieler Wörter. Ausserdem aber dienen sie auch als Grundlage für wirkliche chemische Rechnungen. Zu diesem Zwecke brauchen wir den Symbolen, welche die Elemente bedeuten, nur die Atomgewichte zu substituiren, um mittelst der Gleichung sofort die Mengenverhältnisse auffinden zu können, in denen sich die betreffenden

Elemente miteinander verbinden oder gegenseitig ersetzen. Für die Entstehung des Quecksilberoxydes aus Quecksilber und Sauerstoff haben wir die Gleichung:

$$Hg + O = HgO$$

d. h. 1 At. Quecksilber und 1 At. Sauerstoff verbinden sich zu 1 Molecül Quecksilberoxyd. Da nun das Quecksilberatom 200 und das Sauerstoffatom 16 wiegt, so sagt die Gleichung, dass unter allen Umständen auf 200 Th. Quecksilber 16 Th. Sauerstoff kommen, und dass beide zusammen 216 Th. Quecksilberoxyd bilden müssen. Wir schreiben diese Zahlen unter die Symbole:

$$\begin{array}{c} Hg + O = HgO \\ 200 + 16 = 216. \end{array}$$

Mittelst dieser Normen lässt sich für jede beliebige andere Menge der in Wirksamkeit tretenden Elemente das Resultat im Voraus berechnen. Daher lassen sich folgende Fragen lösen:

1) Wie viel Quecksilber verbindet sich mit einer bestimmten Menge Sauerstoff?

2) Wie viel Sauerstoff verbindet sich mit einer bestimmten Menge Quecksilber?

3) Wie viel Quecksilberoxyd entsteht aus einer bestimmten Menge Quecksilber?

4) Wie viel Quecksilberoxyd ensteht aus einer bestimmten Menge Sauerstoff?

Dies sind einfache Regel-de-tri-Aufgaben, deren Ansatz in jedem Falle leicht gefunden wird. Man habe z. B. 30,5 g Quecksilber und wolle damit die zweite Frage lösen, so hat man den Ansatz 200 : 16 = 30,5 : x. Hiernach ist x = 2,44 g Sauerstoff. In gleicher Weise sind alle übrigen Fragen zu lösen.

Bei allen derartigen Berechnungen, welche man stöchiometrische nennt, hat man darauf zu achten, dass man die Moleculargewichte der in der Frage vorkommenden Körper berechnen muss, nicht aber die Moleculargewichte von solchen Körpern, die nur bei der Erklärung des Versuches vorkommen.

Es sei z. B. folgende Aufgabe zu lösen: Wie viel Chlor ist erforderlich, um 50 g Wasser zu zersetzen? Zum klaren Verständniss des vorliegenden Processes kann man darauf aufmerksam machen, dass bei der Zersetzung des Wassers durch Chlor Chlorwasserstoff gebildet wird. Aber in der vorliegenden Frage kommt Chlorwasserstoff nicht vor und deshalb ist dessen Moleculargewicht nicht zu berechnen. Der Prozess der Zersetzung des Wassers durch Chlor wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\begin{array}{l} H_2O + 2\,Cl = 2\,H\,Cl + O. \\ \;18 \qquad 71 \end{array}$$

Man hat also den Ansatz 18 : 71 = 50 : x; x ist hiernach = 197 g Chlor.

§ 27. **Beziehungen der Gas-Volumgewichte zu den Atom- und Moleculargewichten der Körper.** 1g Wasserstoff, 14g Stickstoff, 16g Sauerstoff, 35,5g Chlor u. s. w., d. h. die den Atomgewichten der Elemente entsprechenden Gewichtsmengen elementarer Gase und Dämpfe (Phosphor, Arsen, Cadmium und Quecksilber ausgenommen) nehmen unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur ein und denselben Raum ein. Da nun die Volumgewichte der einzelnen Gase und Dämpfe die Gewichte gleicher Volume sind, so folgt daraus, dass die Gas-Volumgewichte der Elemente mit den Atomgewichten in der Regel zusammenfallen. Auf dieselbe Einheit (Wasserstoff = 1) bezogen, sind die Gas-Volumgewichte bei der Mehrzahl der im gasförmigen Zustande untersuchten Elemente zugleich die Atomgewichte.

Die Symbole H, N, O, Cl u. s. w. repräsentiren mithin 1 Atom oder 1 Volum der betreffenden Elemente. Die Formel $HCl$ des Chlorwasserstoffs drückt also zugleich aus die Verbindung eines Volums Wasserstoff mit einem Volum Chlor □□; $H_2O$, Wasser, die Verbindung zweier Volumina Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff □□□; $H_3N$, Ammoniak, die Verbindung dreier Volumina Wasserstoff mit einem Volum Stickstoff □□□□; u. s. w.

Bei Phosphor und Arsen nehmen die den Atomgewichten entsprechenden Gewichtsmengen im Gaszustande einen halb so grossen, bei Quecksilber und Cadmium einen doppelt so grossen Raum ein wie 1 Atom Wasserstoff. Das Gas-Volumgewicht der beiden ersteren ist also zweimal so gross, das Gas-Volumgewicht der beiden letzteren halb so gross wie das Atomgewicht.

Wie früher (§ 24) angegeben, sind die Molecüle aller einfachen und zusammengesetzten Körper gleich gross und nehmen im Gaszustande denselben Raum ein, wie zwei Atome Wasserstoff. Drücken wir nun ein Atom des Wasserstoffs durch □ aus, so müssen wir das Molecül eines gasförmigen Körpers durch □□ ausdrücken.

Hieraus folgt, dass das Gas Vol.-Gew. eines Körpers, Element oder Verbindung, gleich ist der Hälfte seines Moleculargewichtes.

Die auf Seite 50 folgende Tabelle diene dazu, die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Atome einfacher und der Molecüle einfacher und zusammengesetzter Gase zur Anschauung zu bringen:

| Namen der Elemente und Verbindungen. | Atom-gewichte. | Dazu gehörige Volumina. | Volum-gewichte. | Dazu gehörige Vo-lumina. | Mole-cular-gewichte. | Dazu gehörige Volumina. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff | 1 | H | 1 | H | 2 | HH |
| Chlor | 35,5 | Cl | 35,5 | Cl | 71 | Cl Cl |
| Sauerstoff | 16 | O | 16 | O | 32 | O O |
| Stickstoff | 14 | N | 14 | N | 28 | NN |
| Phosphor | 31 | P | 62 | P P | 124 | PPPP |
| Arsen | 75 | As | 150 | As As | 300 | As As As As |
| Quecksilber | 200 | Hg | 100 | $\frac{Hg}{2}$ | 200 | Hg |
| Cadmium | 112 | Cd | 56 | $\frac{Cd}{2}$ | 112 | Cd |
| Chlorwasserstoff | | | 18,25 | $\frac{HCl}{2}$ | 36,5 | H Cl |
| Wasser | | | 9 | $\frac{H_2O}{2}$ | 18 | $H_2O$ |
| Ammoniak | | | 8,5 | $\frac{H_3N}{2}$ | 17 | $H_3N$ |
| Phosphorwasserstoff | | | 17 | $\frac{H_3P}{2}$ | 34 | $H_3P$ |
| Quecksilberchlorid | | | 135,5 | $\frac{HgCl_2}{2}$ | 271 | $HgCl_2$ |

Aus Vorstehendem lässt sich die Regel ableiten: Das Atomgewicht eines Elementes repräsentirt das halb-, ein- oder zweifache, das Moleculargewicht eines Körpers, Element oder Verbindung, das zweifache seines Gas-Volumgewichtes.

§ 28. **Chemischer Werth (Werthigkeit) oder Valenz der Elemente.** Die Fähigkeit der Atome der Elemente, eine gewisse

Zahl anderer Atome zu binden und festzuhalten, nennt man ihren chemischen Werth (Werthigkeit) oder Valenz.

Da in zusammengesetzten Molecülen, welche aus nur zwei Elementen bestehen, auf ein Atom Wasserstoff niemals mehr als ein Atom des anderen Elements vorkommt, so schliesst man, dass Wasserstoff nur eine Affinität äussern könne und nennt das Atom des Wasserstoffs oder diesen selbst einwerthig oder monovalent. Chlor, Brom, Jod, Kalium, Natrium, Silber und andere Elemente verhalten sich in Bezug auf Valenz wie der Wasserstoff, sie sind ebenfalls einwerthig oder monovalent.

Die Atome des Sauerstoffs, Schwefels, Magnesiums, Zinks und vieler anderer Elemente verbinden sich mit zwei Atomen Wasserstoff, Chlor oder eines anderen einwerthigen Elements zu einem Molecül; sie besitzen also eine doppelt so grosse Bindekraft wie Wasserstoff, Chlor etc., sie äussern zwei Affinitäten und man bezeichnet sie als zweiwerthige oder bivalente Elemente.

Bor und Gold verbinden sich mit drei Atomen eines einwerthigen Elementes, sie bilden namentlich mit drei Atomen Chlor Verbindungen, sie äussern drei Affinitäten und werden daher als dreiwerthige oder trivalente Eemente bezeichnet.

Die Atome anderer Elemente äussern eine noch grössere Anzahl von Affinitäten; sie sind vier-, fünf- und sechswerthig.

Die zwei-, drei-, etc. werthigen Elemente bezeichnet man auch zusammen als mehrwerthige oder polyvalente, im Gegensatze zu den einwerthigen oder monovalenten Elementen.

Wie der Wasserstoff als Einheit bei Bestimmung des Atom-, Molecular- und Gasvolumgewichts der Elemente diente, so ist er auch bezüglich der Valenz der Elemente das Maass, womit man dieselbe misst. Man sagt, die atombindende Kraft des Wasserstoffs = 1 oder ein Atom Wasserstoffs besitzt eine Affinitäts- oder Verwandtschaftseinheit (V. E.), während das Atom des Sauerstoffs deren zwei, das des Goldes drei V. E. besitzen u. s. w.

Um die Valenz der Elemente zu finden, stellt man zunächst deren Atomgewicht fest und verbindet sie dann mit der grösst möglichen Menge Wasserstoff oder irgend eines andern einwerthigen Elements (z. B. mit Chlor, Brom etc.) Man findet auf diese Weise, mit wie vielen dieser einwerthigen Atome sich ein Atom des zu untersuchenden Elementes im Maximum zu verbinden im Stande ist. Die gefundene Zahl ist die gesuchte Werthigkeit.

Es sei z. B. die Valenz des Kohlenstoffs zu finden. Nach Bestimmung seines Atomgewichts geht man zum Studium der verschiedenen Verbindungen über, die er mit dem Wasserstoff eingehen kann und finden alsdann, dass die Verbindung, in welcher ein Atom Kohlenstoff mit der grössten Menge Wasserstoff verbunden ist, durch die Formel $CH_4$ dargestellt wird. Man schliesst aus dieser Thatsache, dass der Kohlenstoff vierwerthig ist.

Die Valenz des Atoms eines Elementes gibt man durch Striche oder römische Zahlen an, welche man dem für das betreffende Element geltenden Symbol an der rechten Seite oben beisetzt.

$Cl'$ $O''$ $B'''$ $C^{IV}$ $N^{V}$

Jeder Strich bedeutet in dieser Zeichensprache eine Verwandtschaftseinheit.

Nach ihrer Valenz lassen sich die Elemente eintheilen in:

a) ungeradwerthige, d. h. solche, deren Atom erfahrungsgemäss sich mit einer ungeraden Anzahl von Atomen des Wasserstoffs oder eines anderen einwerthigen Elements verbindet, und

b) geradwerthige, d. h. solche, deren Atom sich mit einer geraden Anzahl von Atomen des Wasserstoffs oder eines anderen einwerthigen Elementes verbindet.

In folgender Tabelle gruppiren wir die wichtigeren Elemente nach ihren Valenzcoëfficienten:

| Ungeradwerthige Elemente. | | | Geradwerthige Elemente. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Einwerthig. | Dreiwerthig. | Fünfwerthig. | Zweiwerthig. | Vierwerthig. | Sechswerthig. |
| **Nichtmetalle:** | | | | | |
| **Wasserstoff** | Bor | **Stickstoff** | Sauerstoff | **Kohlenstoff** | |
| Chlor | | Phosphor | Schwefel | Silicium | |
| **Brom** | | **Arsen** | **Selen** | | |
| **Jod** | | | **Tellur** | | |
| **Fluor** | | | | | |
| **Metalle:** | | | | | |
| Natrium | Gold | Antimon | Calcium | Aluminium | Molybdän |
| Kalium | Wismuth | | Barium | Mangan | Wolfram |
| Lithium | | | Strontium | Eisen | |
| Silber | | | Magnesium | Kobalt | |
| | | | Zink | Nickel | |
| | | | Cadmium | Chrom | |
| | | | Blei | Uran | |
| | | | Quecksilber | Zinn | |
| | | | Kupfer | Platin | |

Bei chemischen Zersetzungen und Verbindungen ersetzen sich die Elemente gleicher Valenz gegenseitig zu je einem Atom, Elemente verschiedener Valenz je nach der Grösse ihrer Valenz. In dem Verhältniss gleicher Valenz oder gleicher Verwandtschaftseinheiten sind die Elemente gleichwerthig oder äquivalent.

Aequivalent sind daher je 1 Atom der einwerthigen unter sich; ebenso die der n-werthigen unter sich. Ferner $R'' = R'_2$, $R''' = R'_3 = R'' + R'$, $R^{IV} = R'_4 = R''_2 = R''' + R'$ u. s. w. 1 At. Chlor ist äquivalent 1 At. Wasserstoff; 1 At. Sauerstoff oder 1 At. Schwefel ist äquivalent 2 At. Chlor; 1 At. Arsen ist äquivalent 3 At. Wasserstoff u. s. w., wie folgende Gleichungen klar zeigen:

$$\left.\begin{matrix}H'\\H'\end{matrix}\right\}O'' + \left.\begin{matrix}Cl'\\Cl'\end{matrix}\right\} = 2\left.\begin{matrix}H'\\Cl'\end{matrix}\right\} + O''$$

Wasser, Chlor, Chlorwasserstoff, Sauerstoff,

$$\left.\begin{matrix}H'\\Cl'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H'\\Cl'\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H'\\H'\end{matrix}\right\}O'' + \left.\begin{matrix}Cl'\\Cl'\end{matrix}\right\}$$

Unterchlorigsäure, Chlorwasserstoff, Wasser, Chlor,

$$3\left.\begin{matrix}H'\\H'\end{matrix}\right\}S'' + 2\left.\begin{matrix}Cl'\\Cl'\\Cl'\end{matrix}\right\}As''' = \left.\begin{matrix}S''\\S''\\S''\end{matrix}\right\}As'''_2 + 6\left.\begin{matrix}H'\\Cl'\end{matrix}\right\}$$

Schwefelwasserstoff, Arsentrichlorid, Arsentrisulfid, Chlorwasserstoff.

§ 29. **Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.** Verbinden sich zwei (oder auch mehrere) Atome im Verhältniss gleicher Valenz, so sind alle V. E. gegenseitig gebunden und es entsteht ein gesättigter 0 werthiger Atomcomplex, welchen man wohl auch, da man sich die Elemente in dem Molecül einer Verbindung wie eine Art von Kette denkt, in welcher die Atome die einzelnen Glieder bilden, ein geschlossenes Molecül nennt; verbinden sich dagegen zwei (oder auch mehrere) Atome verschiedener Valenz, so bleiben einzelne V. E. frei und es entsteht ein ungesättigter n-werthiger Atomcomplex oder ein offenes Molecül.

Demnach unterscheidet man gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

Einwerthige Elemente vermögen, wenn sie unter sich in Verbindung treten, nur gesättigte 0 werthige Atomcomplexe zu bilden, z. B. H--Cl = Chlorwasserstoff, K--J = Kaliumjodid.

Die mehrwerthigen Elemente dagegen besitzen die Fähigkeit, sich mit einwerthigen oder mehrwerthigen Elementen zu gesättigten oder ungesättigten n-werthen Atomcomplexen zu verbinden; z. B.

## Gesättigte Verbindungen:

$H{-}O{-}H = H'_2O''$ Wasser,

$O{=}C(Cl)(Cl) = C^{IV}O''Cl'_2$ Chlorkohlenoxyd,

$O{=}C{=}O = C^{IV}O''_2$ Kohlensäureanhydrid,

$C(H)(H)(H)(H) = C^{IV}H'_4$ Kohlenwasserstoff,

$O{=}N(=O)(O{-}N(=O)=O) = N_2{}^VO''_5$ Salpetersäureanhydrid,

$O{=}Sn{=}O = Sn^{IV}O''_2$ Zinnoxyd.

## Ungesättigte Verbindungen:

$C{=}O = C^{IV}O''$ Kohlenoxyd,

$C(H)(H)(H) = C^{IV}H'_3$ Methyl,

$C(H){=}O = C^{IV}H'O''$ Formyl,

$N{=}O = N^VO''$ Stickstoffoxyd,

$N{\equiv}N{-}O \ (\text{N}\equiv,\ \text{N}\equiv\ >O) = N_2{}^VO''$ Stickstoffoxydul,

$Sn{=}O = Sn^{IV}O''$ Zinnoxydul.

Ungesättigte Verbindungen besitzen noch atombindende Kraft und können sich desshalb noch mit einem oder mehreren Atomen eines anderen Elementes oder mit einem anderen ungesättigten Atomcomplex verbinden.

Ob sich gesättigte oder ungesättigte Verbindungen bilden und welche von ihnen, wenn einmal gebildet, eine grössere Stabilität zeigen, hängt zunächst von der Natur der Elemente, welche auf einander einwirken und von den Umständen ab, unter welchen dies geschieht.

Der Stickstoff z. B. nimmt meist nur 3 einwerthige Atome auf, z. B. $H'_3N^V$ und $N^VCl'_3$; Verbindungen von der Formel $H'_5N^V$, $N^VCl'_5$ sind nicht bekannt; dagegen wohl $H'_4N^VCl'$, $H'_4N^VBr'$, $H'_4N^VJ'$ etc., wonach die beiden letzten Verwandtschaftseinheiten weniger sättigungsbedürftig erscheinen und erst unter der Mitwirkung des mit grösserer Energie begabten Chlors, Broms und Jods aus ihrem latenten Zustande heraustreten. Phosphor nimmt nur 3 Atome Wasserstoff, dagegen 5 Atome Chlor auf; aber auch hier bildet sich bei der ersten Einwirkung von Chlor auf Phosphor zuerst Phosphortrichlorid $P^VCl'_3$, und erst bei längerer Einwirkung von überschüssigem Chlor entsteht Phosphorpentachlorid $P^VCl'_5$.

Mit dem Sauerstoff bildet sowohl der Stickstoff als der Phosphor fünf verschiedene Verbindungen. Von den Stickstoffverbindungen besitzt die gesättigte, das Salpetersäureanhydrid: $N^V_2O''_5$, die geringste Stabilität, während

das Stickstoffoxydul, die niedrigste der ungesättigten Verbindungsstufen: $N_2^VO''$ entschieden die stabilste ist. Bei Phosphor dagegen zeigt die gesättigte, das Phosphorsäureanhydrid $P_2^VO''_5$, eine grössere Stabilität, wie die niedrigste der ungesättigten Verbindungen, das Unterphosphorigsäureanhydrid: $P_2^VO''$.

Die Werthigkeit eines Elementes stellt einen absoluten unveränderlichen Werth dar und ist ein für allemal bekannt, wesshalb sie für gewöhnlich nicht angegeben wird.

Manche Elemente treten aber in (ungesättigten) Verbindungen mit einem niedrigeren Austauschwerth als in obiger Tabelle angegeben ist, auf, und muss in solchen Fällen die Quantivalenz, d. h. der jedesmalige Substitutionswerth des Elementes durch Striche angezeigt werden. So treten die fünfwerthigen Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon häufig auch als scheinbar dreiwerthige, die vierwerthigen Metalle Eisen, Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel als scheinbar zweiwerthige auf; z. B. Phosphorchlorür = $P'''Cl_3$, Eisenchlorür = $Fe''\,Cl_2$.

Der Zuwachs oder die Abnahme der Valenz eines Elementes, wenn eine ungesättigte Verbindung in eine gesättigte oder umgekehrt eine gesättigte in eine ungesättigte übergeht, findet stets paarig, gleichsam bipolar statt, d. h. die Valenz der Elemente kann nur innerhalb der Hauptgruppe wechseln. Ein 5werthiges Element kann scheinbar 3- und 1werthig, ein 6werthiges scheinbar 4 und 2werthig auftreten, aber nie kann ein 5werthiges 4- und 2werthig oder ein 6werthiges 3 und 1werthig auftreten.

§ 30. **Radicale.** Die Atome der Elemente nennt man häufig Radicale (von radicalis, zur Wurzel gehörig), überträgt diesen Namen jedoch insbesondere auf solche ungesättigte Atomcomplexe, welche die Eigenschaft der Elementaratome zeigen, sich gegenseitig oder gegen jene auszutauschen; im Gegensatze zu den elementaren Atomen oder einfachen Radicalen nennt man die letzteren zusammengesetzte Radicale.

Wie man unter einem Atom oder einfachen Radical die kleinste Menge eines Elementes versteht, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann, so begreift man unter einem zusammengesetzten Radical die kleinste Menge einer Verbindung, welche in eine Verbindung eintreten kann.

Die Symbole der Atome, welche ein zusammengesetztes Radical bilden, werden in Klammer gesetzt und die Valenz des Radicals oben rechts an der Klammer durch Striche oder Ziffern bezeichnet.

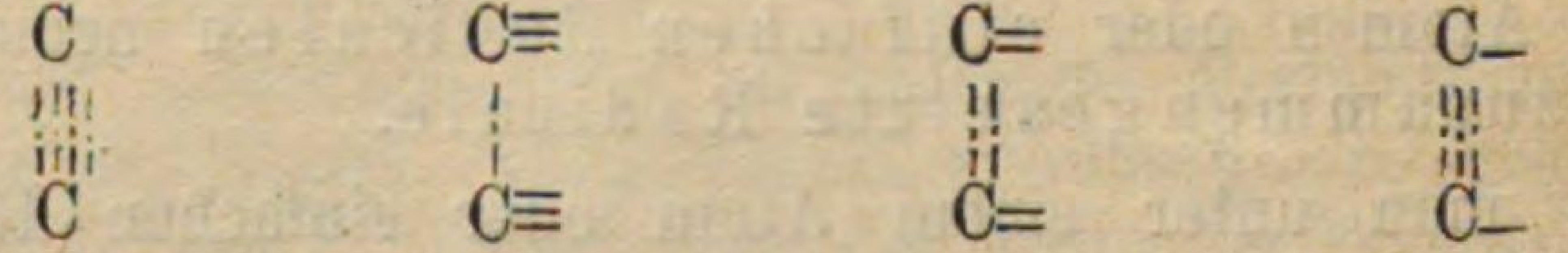
Folgende Gleichung diene zur Erläuterung:

| $2HCl$ | + | $HgC_2N_2$ | = | $HgCl_2$ | + | $2H(CN)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlorwasserstoff, | | Quecksilbercyanid, | | Quecksilberchlorid, | | Cyanwasserstoff. |

Die Atome H, Cl und Hg sind einfache Radicale; sie können durch doppelte Zersetzung von einer Verbindung in die andere übergehen. Dasselbe ist der Fall mit der Hälfte des Restes $C_2N_2$ des Molecüls des Quecksilbercyanids; deshalb muss der Atomcomplex $(CN)'$ als ein zusammengesetzes Radical bezeichnet werden und das Quecksilbercyanid erhält die Formel: $Hg(CN)'_2$.

Mehrere Elemente, vor allen der Kohlenstoff, besitzen die Fähigkeit, für sich zusammengesetzte Radicale zu bilden, welche man zum Unterschiede von den Radicalen der Verbindungen „zusammengesetzte Elementradicale" nennt.

Treten zwei vierwerthige Kohlenstoffatome zu einem geschlossenen Kohlenstoffmolecül zusammen, so verbraucht jedes derselben seine 4 V. E. zur Anziehung des anderen; ihre Verbindungsfähigkeit, ihre atombindende Kraft ist hiermit erschöpft, wie dies in Symb. 1 angedeutet ist. Treten dagegen zwei vierwerthige Kohlenstoffatome zu einem offenen Kohlenstoffmolecül oder einem Kohlenstoffradical zusammen, so verbraucht jedes derselben bei losester Verbindung eine V. E. zur Anziehung des andern, so dass von 8 ursprünglichen 6 übrig bleiben (Symb. 2); bei festerer Verbindung werden von jedem Atom 2 V. E. zur Anziehung des anderen verbraucht, so dass nur 4 übrig bleiben (Symb. 3); bei noch festerer Verbindung werden von jedem Atom 3 V. E. zur Anziehung des andern verbraucht, so dass nur 2 übrig bleiben (Symb. 4). Es bleiben somit bei der Vereinigung zweier Kohlenstoffatome zu einem zusammengesetzten Elementradical, je nach der loseren oder festeren Verbindung derselben 6, 4 oder 2 V. E. übrig, d. h. mit anderen Worten, es entstehen durch Zusammenlagern von je 2 Atomen Kohlenstoff 6-, 4- oder 2 werthige Elementradicale.

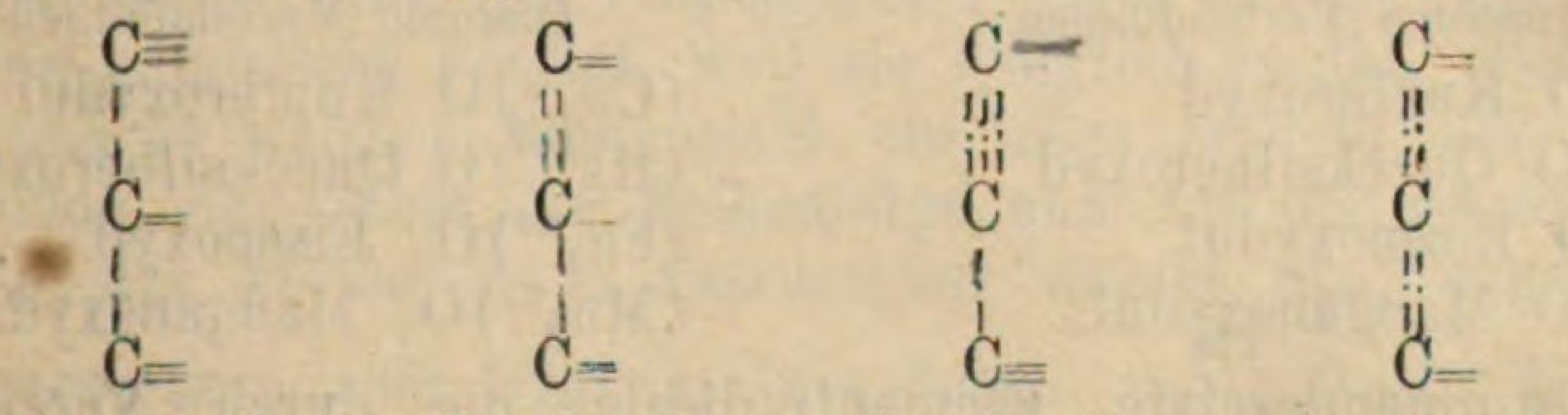


Symb. 1. Symb. 2. Symb. 3. Symb. 4.

Treten 3 Kohlenstoffatome zu einem zusammengesetzten Radicale zusammen, so werden bei losester Verbindung die beiden äussern Atome je 3, das mittlere je 2 V. E. zur Disposition haben, d. h. es entsteht ein 8 werthiges Elementradical (Symb. 5). Tritt zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom eine festere Verbindung ein, während die Verbindung des zweiten und dritten Kohlenstoffatoms ebenso lose bleibt wie in Symb. 5, so wird das erste Kohlenstoffatom 2, das mittlere 1 und das dritte 3 V. E. zur Disposition haben, d. h. es entsteht ein 6 werthiges Elementradical (Symb. 6). Tritt zwischen dem ersten Paar der Kohlenstoffatome eine noch innigere Verbindung ein, während

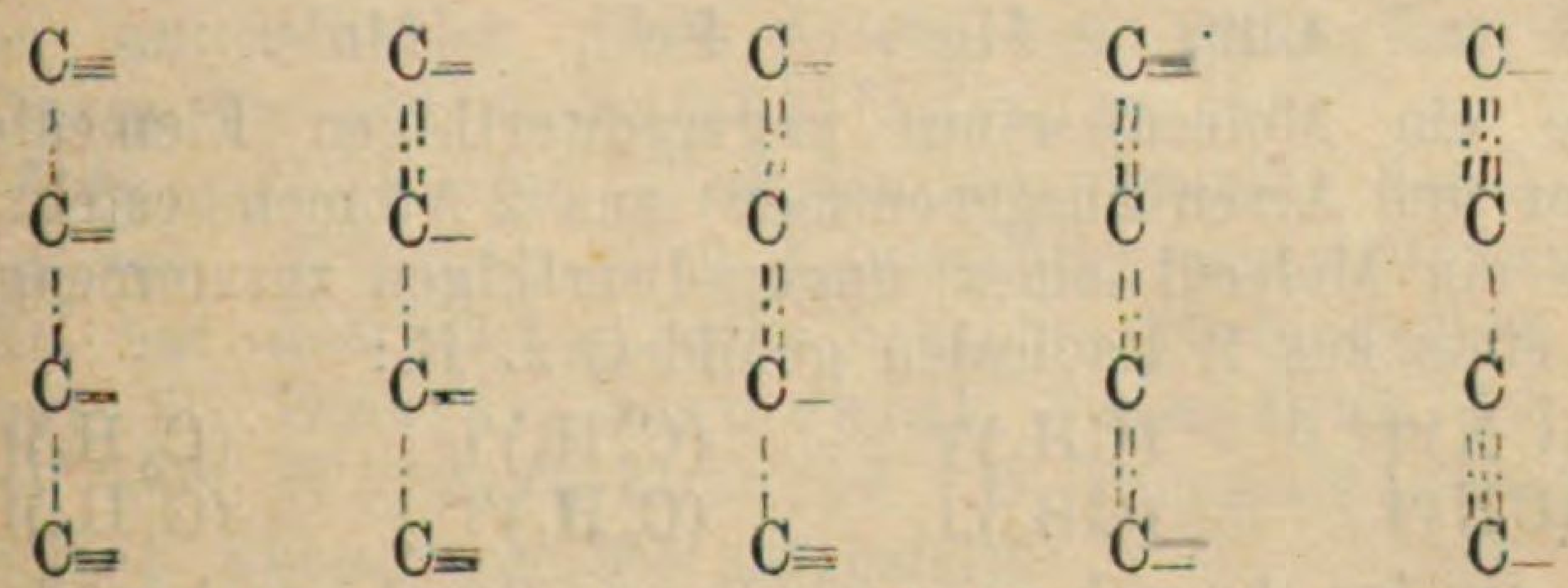
die Verbindung des zweiten und dritten sich gleich bleibt, so wird das erste Kohlenstoffatom 1, das mittlere 0 und das dritte 3 V.E zur Disposition haben, d. h. es entsteht ein vierwerthiges Elementradical (Symb. 7).

Ganz derselbe Erfolg in Bezug auf Werthigkeit würde eintreten, wenn die Verbindung der beiden ersten Kohlenstoffatome sich gleich bliebe wie in Symb. 6, dafür aber das zweite und dritte Kohlenstoffatom sich fester verbinden würde, da auch dann von den 12 V.E. der drei 4werthigen Kohlenstoffatome 8 V.E. zur Verbindung der Atome verbraucht wären und nur 4 V.E. freigelassen würden (Symb. 8).



Symb. 5. Symb. 6. Symb. 7. Symb. 8.

Treten 4 Kohlenstoffatome in der angegebenen Weise in Verbindung, so können folgende zusammengesetzte Elementradicale entstehen:



Symb. 9. Symb. 10. Symb. 11. Symb. 12. Symb. 13.

Ganz dieselben Verhältnisse treten ein, wenn mehr wie 4 Atome Kohlenstoff zu einem Elementradicale zusammentreten. Die beiden äussern oder endständigen Kohlenstoffatome werden je nach der loseren oder festeren Verbindung 3, 2 oder 1, die mittleren oder mittelständigen Kohlenstoffatome je 2, 1 oder 0 V.E. zur Disposition haben.

Es entstehen somit durch Zusammenlagern von 2 Atomen Kohlenstoff 6-, 4- oder 2werthige, durch Zusammenlagern von je 3 Atomen 8-, 6-, und 4werthige, durch Zusammenlagern von 4 Atomen Kohlenstoff 10-, 8-, 6-, 4- und 2werthige Elementradicale etc.

$(C_2)^{VI}$, $(C_2)^{IV}$, $(C_2)''$ (Symb. 2—4);
$(C_3)^{VIII}$, $(C_3)^{VI}$, $(C_3)^{IV}$ (Symb. 5—8);
$(C_4)^{X}$, $(C_4)^{VIII}$, $(C_4)^{VI}$, $(C_4)^{IV}$, $(C_4)''$ (Symb. 9—13);
$(C_n)^{2n+2}$, $(C_n)^{2n}$, $(C_n)^{2n-2}$, $(C_n)^{2n-4}$, $(C_n)^{2n-6}$ etc.

Mit Wasserstoff z. B. bildet der Kohlenstoff folgende Verbindungen:

$CH_4$
$(C_2)^{VI}H_6$, $(C_2)^{IV}H_4$. $(C_2)''H_2$
$(C_3)^{VIII}H_8$, $(C_3)^{VI}H_6$, $(C_3)^{IV}H_4$ etc.

Auch gewisse Metalle haben die Eigenschaft, sich zu je zwei, drei Atomen aneinander zu lagern und Verbindungen zu bilden, die man diatome und triatome etc. nennt, im Gegensatze zu den monatomen Verbindungen, deren Molecüle nur ein Atom des Metalls enthalten; z. B.:

| Monatome Verbindungen: | Diatome Verbindungen: |
|---|---|
| $Cu''O$ Kupferoxyd | $(Cu_2'')O$ Kupferoxydul |
| $Hg''O$ Quecksilberoxyd | $(Hg_2'')O$ Quecksilberoxydul |
| $Fe''O$ Eisenoxydul | $(Fe_2^{VI})O_3$ Eisenoxyd. |
| $Mn''O$ Manganoxydul. | $(Mn_2^{VI})O_3$ Manganoxyd. |

Zusammengesetzte Elementradicale, die durch Vereinigung zweier Atome eines Elementes in der Weise entstanden sind, dass zwei Verwandtschaftseinheiten sich ausgeglichen haben, sogenannte Doppelatome, bezeichnet man dadurch, dass man das Symbol des betreffenden Elementes durchstreicht; z. B.:

$$\not{C}u'', \quad \not{H}g'', \quad \not{F}e^{VI}, \quad \not{M}n^{VI}.$$

Wie ein Molecül eines ungeradwerthigen Elementes stets (Phosphor und Arsen ausgenommen) aus 2 Atomen besteht, ebenso ist auch ein Molecül eines ungeradwerthigen zusammengesetzten Radicals stets aus 2 Radicalen gebildet, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}(CN)'\\(CN)'\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}(CH_3)'\\(CH_3)'\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_5)'\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}(C_3H_5)\\(C_3H_5)\end{matrix}\right\}$$

Die einzige Ausnahme von dieser Regel machen das Stickoxyd: NO und das Stickstoffperoxyd: $NO_2$, bei welchen die Begriffe von Radical und Molecül zusammenfallen.

Die geradwerthigen Radicale verhalten sich wie die Atome des Cadmiums und Quecksilbers, da dieselben in ihren Verbindungen die Rolle eines Elementes übernehmen, in freiem Zustande aber 2 Volumina repräsentiren. Es stellen daher die Symbole

$$SO_2'' \quad CO'' \quad C_2H_4'' \quad C_3H_6''$$

sowohl das zweiwerthige Radical als auch das Molecül des Schwefligsäureanhydrids, Kohlenoxyds, Aethylens und Propylens dar.

Die einfachen Radicale zerfallen nach § 18 in electronegative: die Nichtmetalle und von den Metallen: Sb, Au, Sn, Cr und Pt, (ausserdem die selten vorkommenden: Ti, Zr, Th, V, Mo und W) und in electropositive: die übrigen Metalle. Ebenso unterscheidet man bei den zusammengesetzten Radicalen electropositive und electronegative, je nachdem in ihnen die Eigenschaften eines electronegativen oder electropositiven einfachen Radicals vorwalten.

Als ein allgemeines Zeichen für ein beliebiges Radical wird der Buchstabe R gebraucht; für ein beliebiges electropositives Radical gebraucht man wohl auch den Buchstaben M und für ein electronegatives den Buchstaben A.

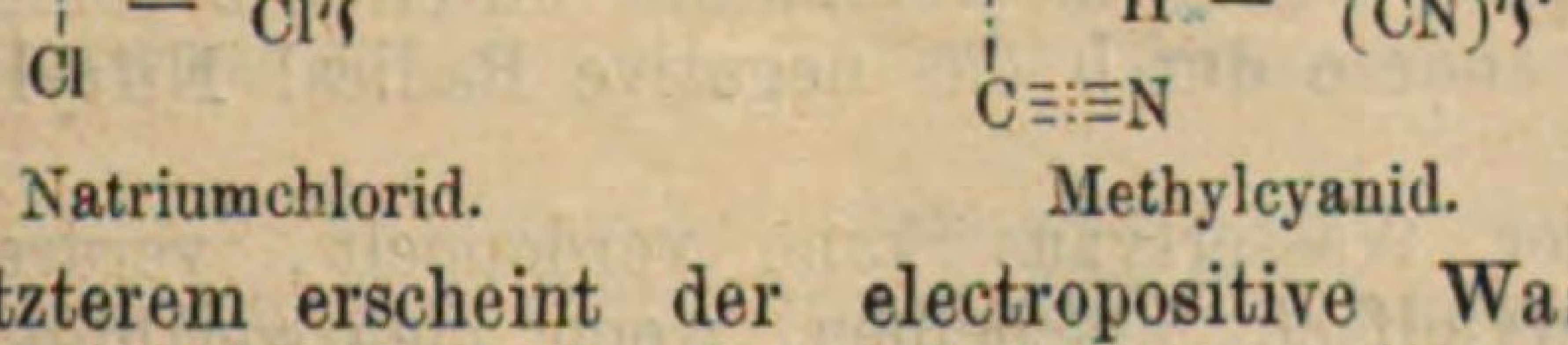
§ 31. **Empirische und rationelle Formeln.** Die Darstellung der atomistischen Zusammensetzung der Molecüle der Verbindungen kann ohne oder mit Rücksicht auf die durch bestimmte Reactionen begründete Stellung der Atome oder Atomgruppen imMolecül geschehen. Eine Formel der ersten Art nennt man eine empirische, eine Formel der letztern Art eine rationelle. Drückt man z. B. die Zusammensetzung der Salpetersäure durch $HNO_3$ aus, so ist dies eine empirische Formel, weil sie lediglich angibt, welche Elemente und in welcher Atomanzahl ein jedes in dem Molecül enthalten sind, ohne über die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome etwas auszusagen; drückt man dagegen die Zusammensetzung der Salpetersäure durch $\left.\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right\} O$ oder $NO_2 . OH$ aus, so hat man eine rationelle Formel, weil sie angibt, dass in der Salpetersäure die Atomgruppe $NO_2$ enthalten ist und dass das dritte Sauerstoffatom das Bindeglied ist, welches diese Atomgruppe mit dem Wasserstoff zu einem Ganzen zusammenhält.

Man unterscheidet zwei Arten von rationellen Formeln: Typenformeln und Constitutionsformeln.

a) Typenformeln. Von dem Standpunkte der Valenz der Elemente aus entwickeln sich folgerichtig sechs Moleculartypen, und man hat demgemäss sechs bekannte Verbindungen, Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak, Sumpfgas, Phosphorchlorid und Wolframchlorid als Schemata, als Urbilder aller übrigen Körpermolecüle aufgestellt.

I. Der Chlorwasserstofftypus: $\begin{matrix}H\\ \vdots\\ Cl\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H'\\Cl'\end{matrix}\right\}.$

Zu diesem Typus gehören die Verbindungen zweier einwerthigen Atome oder Radicale zu Molecülen. Beispiele dieses Typus sind das Natriumchloridmolecül und das Methylcyanidmolecül:



Natriumchlorid. Methylcyanid.

In letzterem erscheint der electropositive Wasserstoff des Chlorwasserstoffmolecüls durch das electropositive einwerthige Radical Methyl $(CH_3)'$, das electronegative Chlor des Chlorwasserstoffmolecüls durch das electronegative einwerthige Radical Cyan $(CN)'$ substituirt.

Nun kann es aber auch geschehen, dass von zwei oder mehreren Molecülen einer solchen Verbindung der eine Bestandtheil durch ein mehrwerthiges Element oder Radical ersetzt wird, wie dies im Quecksilberchlorid und im Wismuthchlorid factisch der Fall ist:

$$\overset{Hg}{\underset{Cl\;Cl}{/\;\backslash}} = \left.\begin{matrix}Hg''\\Cl'_2\end{matrix}\right\} \qquad \overset{Bi}{\underset{Cl\,Cl\,Cl}{/\,|\,\backslash}} = \left.\begin{matrix}Bi'''\\Cl'_3\end{matrix}\right\}.$$

Quecksilberchlorid. Wismuthchlorid.

Solche Verbindungen erscheinen als der verdoppelte, verdreifachte, überhaupt vervielfachte Chlorwasserstofftypus.

II. Der Wassertypus: $H{-}{-}O{-}{-}H = \left.\begin{matrix}H'\\H'\end{matrix}\right\}O''$.

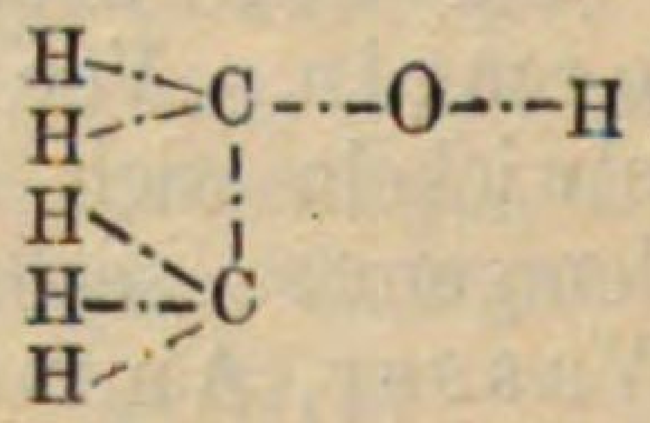
In diesem Typus gibt ein zweiwerthiges Atom die Klammer*) des Zusammenhaltens ab, entweder für 2 einwerthige Atome oder für 1 einwerthiges Atom und 1 einwerthiges Radical, oder für 2 einwerthige Radicale. Beispiele des ersten Falles sind das Kaliumhydroxyd, Kaliumoxyd und Kaliumsulfid:

$$H{-}{-}O{-}{-}K = \left.\begin{matrix}K'\\H'\end{matrix}\right\}O'' \qquad K{-}{-}O{-}{-}K = \left.\begin{matrix}K'\\K'\end{matrix}\right\}O'' \qquad K{-}{-}S{-}{-}K = \left.\begin{matrix}K'\\K'\end{matrix}\right\}S''.$$

Kaliumhydroxyd. Kaliumoxyd. Kaliumsulfid.

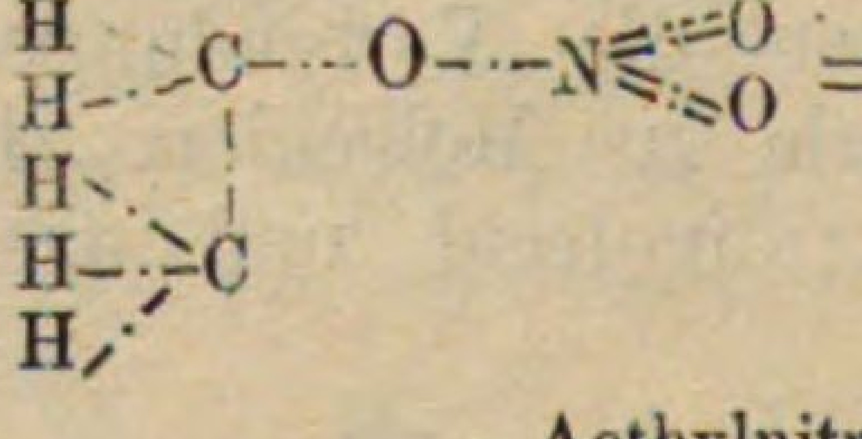
Beispiele des zweiten Falles die Salpetersäure und der Alkohol:

$$H{-}{-}O{-}{-}N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H'\\(NO_2)'\end{matrix}\right\}O''$$

 $= \left.\begin{matrix}(C_2H_5)'\\H'\end{matrix}\right\}O''.$

Salpetersäure. Alkohol.

Das eine Wasserstoffatom der Wasserformel ist in der Salpetersäure durch das einwerthige negative Radical Nitryl $(NO_2)'$, im Alkohol durch das positive einwerthige Radical Aethyl $(C_2H_5)'$ substituirt. Ein Beispiel des dritten Falls ist das Aethylnitrat:

 $= \left.\begin{matrix}(C_2H_5)'\\(NO_2)'\end{matrix}\right\}O''$

Aethylnitrat,

in welchem das eine Wasserstoffatom durch das positive Radical Aethyl, das andere durch das negative Radical Nitryl substituirt erscheint.

Auch der Wassertypus kann verdoppelt, verdreifacht und überhaupt vervielfacht erscheinen, wenn mehrwerthige Atome in seine Verbindungen eingehen, und geben in diesem Falle 2, 3 . . .

*) Die Klammeratome sind in nachstehenden Formeln durch grössere Schrift erkenntlich.

Atome eines zweiwerthigen Elementes (O'', S'') die Bedingung für den Zusammenhalt ab; hievon gibt die Schwefelsäure als doppelter Wassertypus, die Phosphorsäure als dreifacher Wassertypus und endlich das Eisenhydroxyd als sechsfacher Wassertypus ein Beispiel:

$$\begin{matrix}H-O-O\\H-O-O\end{matrix}\rangle S = \left.\begin{matrix}H'_2\\(SO_2)''\end{matrix}\right\}O''_2 \qquad \begin{matrix}H-O\\H-O\\H-O\end{matrix}\rangle P=O = \left.\begin{matrix}H'_3\\(PO)'''\end{matrix}\right\}O''_3$$

Schwefelsäure. Phosphorsäure.

$$\begin{matrix}Fe\langle\begin{matrix}O-H\\O-H\\O-H\end{matrix}\\ |\\ Fe\langle\begin{matrix}O-H\\O-H\\O-H\end{matrix}\end{matrix} = \left.\begin{matrix}Fe^{VI}\\H'_6\end{matrix}\right\}O''_6.$$

Eisenhydroxyd.

III. Ammoniaktypus: $\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\rangle N = \left.\begin{matrix}H'\\H'\\H'\end{matrix}\right\}N'''.$

Die Klammer der Verbindung ist ein dreiwerthiges Atom, dessen 3 V.E. entweder durch 3 einwerthige Atome oder durch 1 dreiwerthiges Atom, oder durch 1 zweiwerthiges und 1 einwerthiges Atom gesättigt werden; an die Stelle der Atome können gleichwerthige Radicale treten. Beispiele dieses Typus zeigen das Phosphorchlorür und das Methylamin, in welch' letzterem ein Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Methyl $(CH_3)'$ ersetzt erscheint:

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\rangle P = \left.\begin{matrix}Cl'\\Cl'\\Cl'\end{matrix}\right\}P''' \qquad \begin{matrix}H'\\H'\\ \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\rangle C\end{matrix}\rangle N = \left.\begin{matrix}H'\\H'\\(CH_3)'\end{matrix}\right\}N'''.$$

Phosphorchlorür, Methylamin,

der Goldstickstoff und das Antimonoxychlorür:

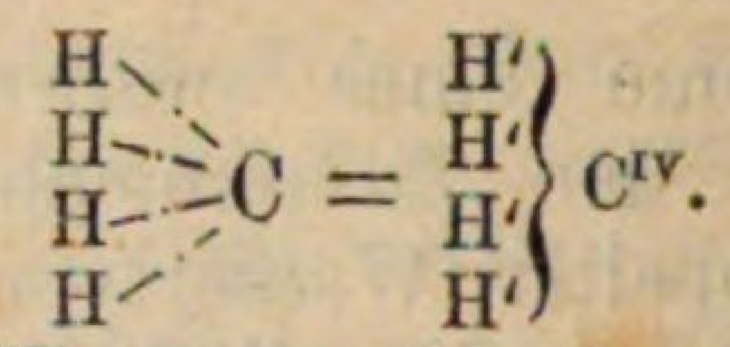
$$Au\equiv N = Au'''N''' \qquad \begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\rangle Sb = \left.\begin{matrix}O''\\Cl'\end{matrix}\right\}Sb'''.$$

Goldstickstoff, Antimonoxychlorür.

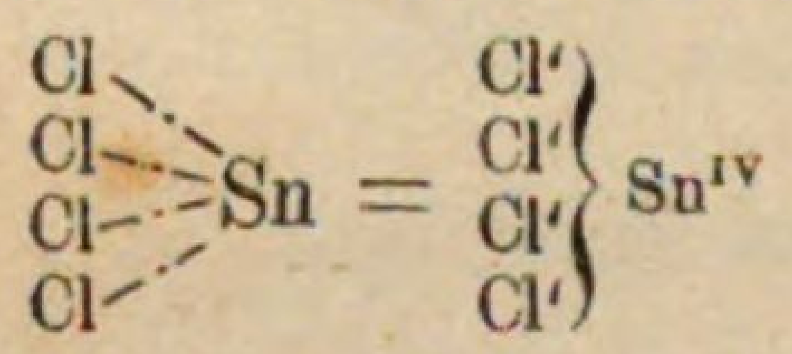
Auch dieser Typus lässt sich verdoppelt oder vervielfacht darstellen, wie dies das Platindiamin und Trizinkdiamin zeigt:

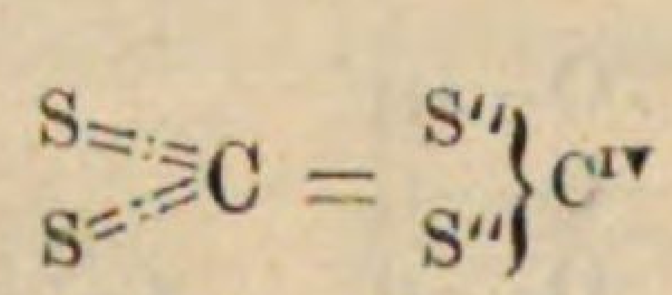
$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!\equiv Pt = \left.\begin{matrix}H'\\H'\\Pt^{IV}\end{matrix}\right\}N_2' \qquad \begin{matrix}Zn=N\\Zn\\Zn=N\end{matrix} = \left.\begin{matrix}Zn''\\Zn''\\Zn''\end{matrix}\right\}N_2''$$

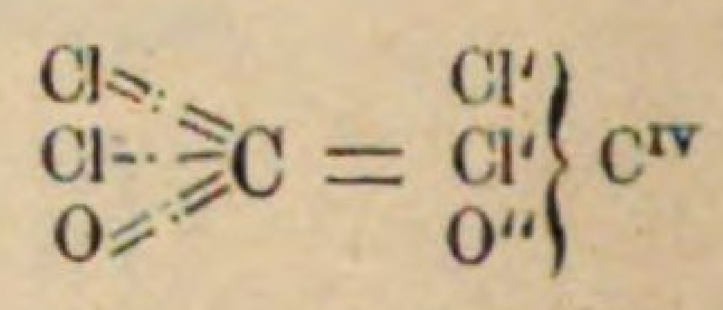
Platindiamin, Trizinkdiamin.

IV. Der Kohlenwasserstofftypus: 

Ein vierwerthiges Atom bildet die Klammer für den Zusammenhang der Verbindung; die 4 V.E. desselben können entweder durch 4 einwerthige Atome oder Radicale gesättigt erscheinen, wie im wasserfreien Zinnchlorid oder durch 2 zweiwerthige Atome oder Radicale wie im Kohlenstoffsulfid, oder durch 1 zweiwerthiges und 2 einwerthige Atome oder Radicale, wie im Chlorkohlenoxyd:


Zinnchlorid

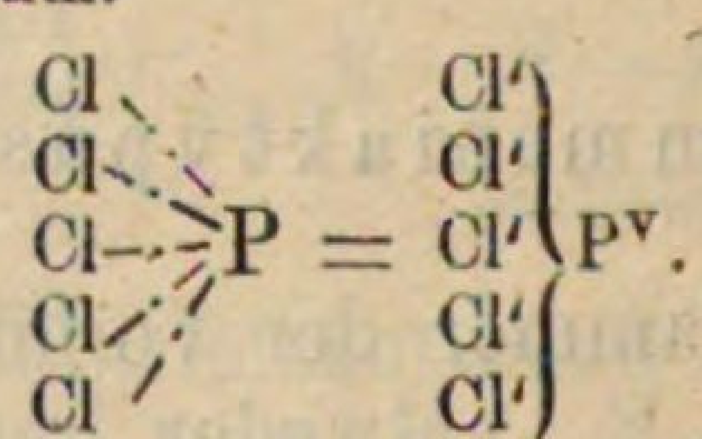

Kohlenstoffsulfid


Chlorkohlenoxyd

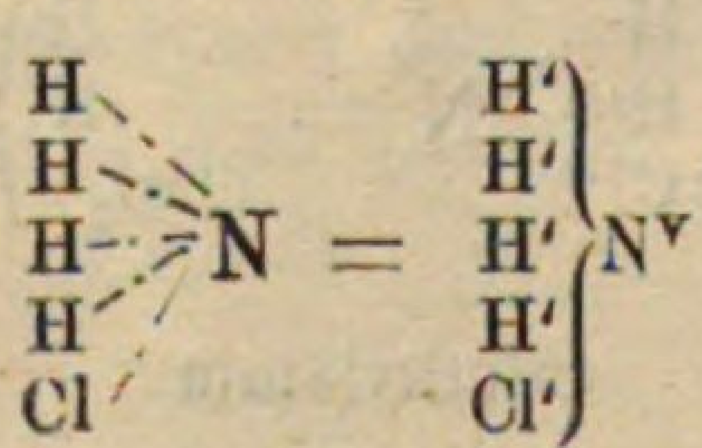
oder endlich durch ein einziges anderes vierwerthiges Atom wie bei dem Kieselaluminium $Al^{IV}$ $Si^{IV}$:

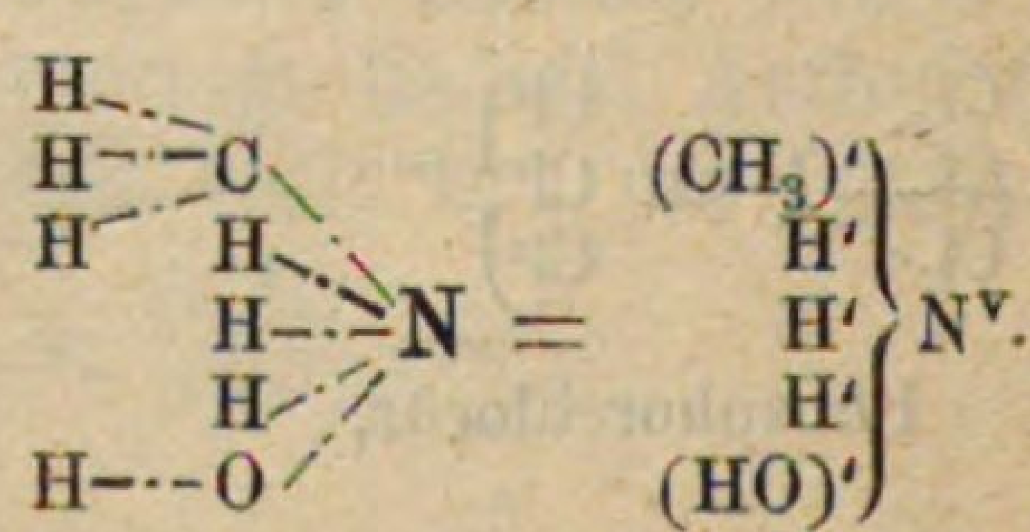
$$Al\equiv Si = Al^{IV}Si^{IV}.$$

Kieselaluminium.

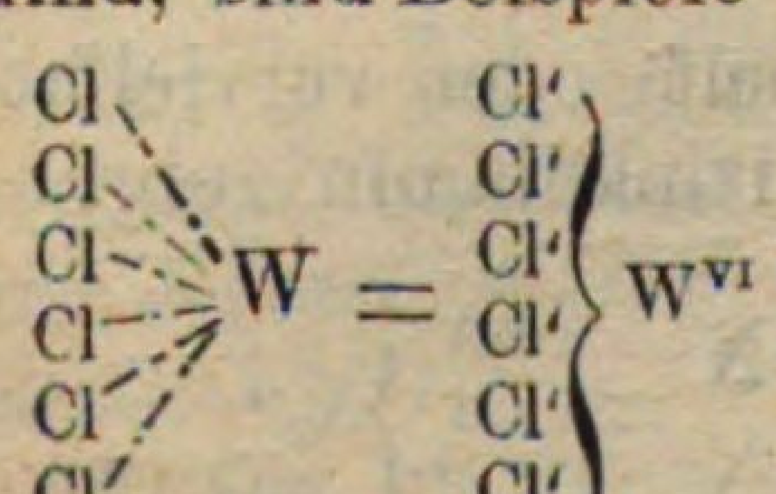
V. Phosphorchloridtypus: 

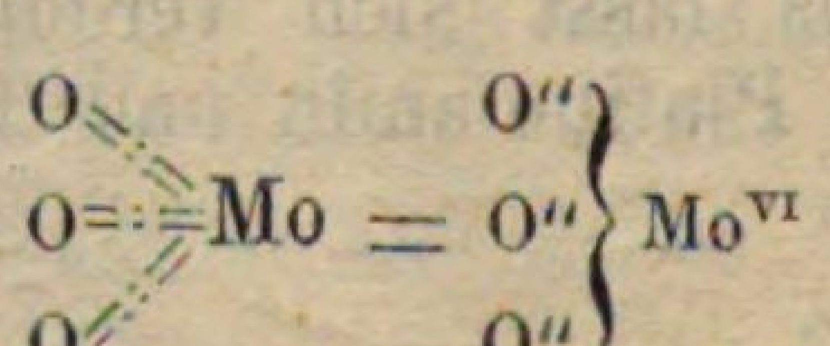
Ein fünfwerthiges Atom bildet die Klammer für den Zusammenhang der Verbindung. Häufig sind vier V.E. durch einwerthige Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffradicale gesättigt, während die fünfte V.E. des Stickstoffs durch ein einwerthiges Halogenatom, wie beim Ammoniumchlorid, oder durch das einwerthige Radical (OH)′ wie beim Methylammoniumhydroxyd gesättigt erscheint:

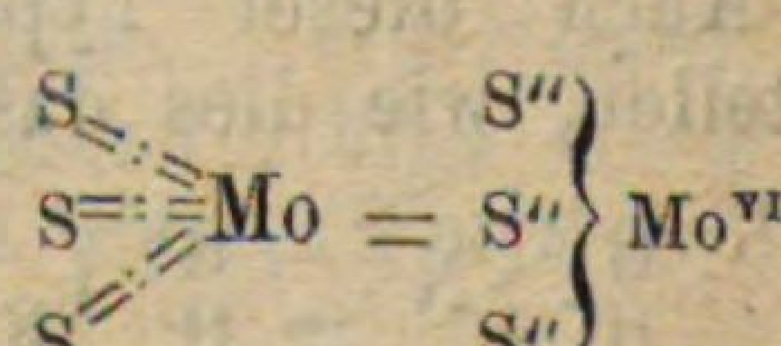

Ammoniumchlorid


Methylammoniumhydroxyd

VI. Der Wolframchloridtypus. Ein sechswerthiges Atom bildet die Klammer der Verbindung. Die höchste Chlorverbindung des Wolframs, das Molybdänsäureanhydrid und das Molybdänsulfid, sind Beispiele dieses Typus:


Wolframchlorid


Molybdänsäureanhydrid


Molybdänsulfid.

b) Constitutionsformeln. An den Constitutionsformeln unterscheidet man Haupt- und Seitenketten, indem man ein Atom oder Radical als Stammkern der Verbindung betrachtet und die mit demselben direct verbundenen Atome als Hauptkette bezeichnet, während man diejenigen Atome der Verbindung, welche mit dem Stammkern nur indirect in Verbindung stehen, Seitenketten nennt. So ist z. B. die Constitutionsformel der Benzoesäure, deren empirische Formel $C_7H_6O_2$ geschrieben wird:

$$\begin{cases} C_6H_5 \\ CO\ .\ OH, \end{cases}$$

worin das Radical $(C_6)^{VI}$ den Stammkern bildet, während das einzelne Kohlenstoffatom durch seine drei freien V.E. noch 1 At. Sauerstoff und das Radical $(OH)'$ als Seitenkette in das Molecül einführt.

In der Regel bringen die Constitutionsformeln die Constitution der Verbindungen und die Veränderungen, deren sie fähig sind, besser zur Anschauung wie die typischen, und man bedient sich daher derselben besonders in den Fällen, wo es sich um die Vergleichung complicirter Verbindungen oder um die Erklärung der Metamorphosen solcher Verbindungen handelt. Wir wollen dies an einem Beispiel erläutern. Die Formeln des Alkohols und der Essigsäure sind:

| Alkohol: | Essigsäure: |
|---|---|
| $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O$ | $\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O$ |
| $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2\ .\ OH \end{cases}$ | $\begin{cases} CH_3 \\ CO\ .\ OH \end{cases}$ |

Die Typenformeln sagen uns, dass im Alkohol und in der Essigsäure die Atomgruppen $C_2H_5$ und $C_2H_3O$ als einwerthige Radicale fungiren, welche sich in andere Verbindungen übertragen lassen, sich mit Chlor und anderen einwerthigen Elementen zu verbinden fähig sind, selbst wieder aber durch andere einwerthige Radicale vertreten werden können; sie geben uns aber keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise die beiden Kohlenstoffatome unter sich und mit den 3 Atomen Wasserstoff verbunden sind und warum das sechste Atom Wasserstoff im Alkohol, welches dem Wasserreste angehört, d. h. direct an Sauerstoff gebunden ist, sich anders verhält als das vierte Atom Wasserstoff in der Essigsäure, welches ebenfalls direct an Sauerstoff gebunden ist. Aus den Constitutionsformeln dagegen ersehen wir, dass der Alkohol und die Essigsäure zwei mit einander durch eine V.E. verbundene Atome Kohlenstoff enthalten, dass das eine Atom in beiden Verbindungen mit

3 Atomen Wasserstoff verbunden ist, während das andere in dem Alkohol mit 2 Atomen Wasserstoff und dem einwerthigen Radicale (OH)', in der Essigsäure mit 1 Atom Sauerstoff und dem Radical (OH)' vereinigt ist und dass sich das direct an Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom in der Essigsäure deshalb anders verhält wie dasjenige im Alkohol, weil es sich in unmittelbarer Nähe zweier Sauerstoffatome befindet, während es im Alkohol von einem Sauerstoffatom und von zwei direct an dem Kohlenstoffatom gelagerten Wasserstoffatomen umgeben ist.

Constitutionsformeln, welche in der hier bei dem Alkohol und der Essigsäure angegebenen Weise die Reihenfolge in der gegenseitigen Aneinanderlagerung aller in einem Verbindungsmolecüle enthaltenen Einzelatome angeben, werden auch Structurformeln genannt.

§ 32. **Atomverbindungen und Molecülverbindungen.** Man unterscheidet zweierlei Arten von Verbindungen, die Atomververbindungen und die Molecülverbindungen.

Atomverbindungen oder wahre chemische Verbindungen sind solche, in welchen die Atome vermöge der zwischen ihnen bestehenden Anziehung im Verhältniss ihrer Valenz zusammengehalten werden. So sind z. B. Wasser: $H_2O$, Schwefelsäure: $H_2SO_4$, Calciumsulfat: $CaSO_4$, Amylalkohol: $C_5H_{12}O$, Atomverbindungen.

Nach der Anzahl der Elemente, welche die Atomverbindungen enthalten, unterscheidet man:

binäre, aus 2 einfachen Stoffen bestehende
ternäre, „ 3 „ „ „
quaternäre, „ 4 „ „ „
quinternäre, „ 5 „ „ „

Verbindungen u. s. w. Doch sind Verbindungen, die aus mehr als 5 Elementen bestehen, verhältnissmässig selten.

Molecülverbindungen nennt man im Gegensatze zu den Atomverbindungen solche, welche durch Vereinigung von Molecülen verschiedener Körper entstehen, ohne dass bestimmte Atome die Vereinigung als Binder vermitteln. So sind Schwefelsäurehydrat: $H_2SO_4 + 2H_2O$, gewässertes Calciumsulfat oder Gyps: $CaSO_4 + 2H_2O$ und das mit der Atomverbindung Amylalkohol isomere (vgl. § 39) Amylenhydrat: $C_5H_{10} + H_2O$, Molecülverbindungen.

§ 33. **Säuren, Basen, Salze.** Der chemische Charakter einer Verbindung wird durch die Natur der Elemente bestimmt. In dieser Beziehung treten vor allen drei Arten von Verbindungen hervor: Säuren, Basen, Salze.

a) Säuren sind wasserstoffhaltige Verbindungen, welche die Eigenschaft besitzen, in Berührung mit einem Metall oder dem Oxyd (Verbindung mit Sauerstoff) oder Hydroxyd (Verbindung mit Sauerstoff und Wasserstoff) eines Metalls Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, z. B.:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $2HCl$ | + | $Zn$ | = | $ZnCl_2$ | + | $H_2$ |
| Chlorwasserstoffsäure. | | Zink. | | Zinkchlorid. | | Wasserstoff. |
| $H_2SO_4$ | + | $ZnO$ | = | $ZnSO_4$ | + | $H_2O$ |
| Schwefelsäure. | | Zinkoxyd. | | Zinksulfat. | | Wasser. |
| $HNO_3$ | + | $KOH$ | = | $KNO_3$ | + | $H_2O$ |
| Salpetersäure. | | Kaliumhydroxyd. | | Kaliumnitrat. | | Wasser. |

Betrachtet man die Zusammensetzung der Säuren, so findet man, dass der Wasserstoff als electropositiver Bestandtheil bald mit einfachen, bald mit zusammengesetzten electronegativen Radicalen verbunden vorkommt. Säuren sind demnach Verbindungen von Wasserstoff mit einem einfachen oder zusammengesetzten electronegativen Radicale. Von den einfachen electronegativen Radicalen treten nur Cl, Br, J und Fl für sich mit Wasserstoff zu Säuren zusammen. Die übrigen einfachen electronegativen Radicale verbinden sich entweder mit Sauerstoff oder mit Schwefel zu zusammengesetzten electronegativen Radicalen. Es gibt somit drei Arten von Säuren:

| Haloïdsäuren, | Oxysäuren, | Sulfosäuren. |
|---|---|---|
| $H_m\overline{R}$ | $H_m\overline{R}O_n$ | $H_m\overline{R}S_n$ |

In diesen Formeln repräsentirt $H_m$ die Wasserstoffatome, welche, ausser in Kohlenstoffverbindungen, nur zwischen 1 und 4 variiren, $\overline{R}$ das einfache electronegative Radical, z. B. Chlor, Schwefel, Mangan u. s. w., welches der Säure ihren speciellen Charakter gibt und $O_n$ oder $S_n$ die Sauerstoff- oder Schwefelatome, welche gewöhnlich von 1 bis 4 variiren, zuweilen aber auch eine grössere Zahl erreichen.

Die Lösungen der Säuren schmecken sauer und röthen blaue Lakmusfarbe (reagiren sauer).

Je nachdem die Säuren 1, 2, 3, 4 Atome Wasserstoff enthalten, welche durch eine äquivalente Menge Metall vertreten werden können, nennt man sie mono-, di-, tri-, tetrahydrisch (mono- und polyhydrische Säuren) oder wohl auch ein-, zwei-, drei- und sechssäurig. Die Haloïdsäuren sind sämmtlich monohydrisch, die Oxysäuren monohydrisch und polyhydrisch; z. B.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorwasserstoffsäure | = | $HCl$ | monohydrisch, |
| Salpetersäure | = | $HNO_3$ | monohydrisch, |
| Schwefelsäure | = | $H_2SO_4$ | dihydrisch, |
| Phosphorsäure | = | $H_3PO_4$ | trihydrisch, |
| Kieselsäure | = | $H_4SiO_4$ | tetrahydrisch. |

Wenn aus einem oder mehreren Molecülen einer Oxysäure der Wasserstoff ganz oder theilweise mit der erforderlichen Menge von Sauerstoff in der Form von (einem oder mehreren Molecülen) Wasser austritt, so entstehen neue Körper, welche man im ersteren Falle Säurenanhydride oder wasserfreie Säuren, im letzteren Falle Anhydrosäuren nennt. Bei den mono- und trihydrischen Säuren können die Anhydride nur durch gleichzeitige Reaction an zwei Molecülen entstehen; z. B.:

Anhydride:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $2HNO_3$ Salpetersäure. | — | $H_2O$ Wasser | = | $N_2O_5$ Salpetersäureanhydrid. |
| $H_2SO_4$ Schwefelsäure. | — | $H_2O$ Wasser | = | $SO_3$ Schwefelsäureanhydrid. |
| $2H_3PO_4$ Phosphorsäure. | — | $3H_2O$ Wasser | = | $P_2O_5$ Phosphorsäureanhydrid. |
| $H_4SiO_4$ Kieselsäure. | — | $2H_2O$ Wasser | = | $SiO_2$ Kieselsäureanhydrid. |

Anhydrosäuren:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_3PO_4$ Phosphorsäure. | — | $H_2O$ Wasser | = | $HPO_3$ Monohydrische Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure. |
| $2H_3PO_4$ Phosphorsäure. | — | $H_2O$ Wasser | = | $H_4P_2O_7$ Tetrahydrische Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure. |
| $H_4SiO_4$ Kieselsäure. | — | $H_2O$ Wasser | = | $H_2SiO_3$ Dihydrische Kieselsäure. |

Die trockenen Anhydride reagiren weder im festen noch im flüssigen oder gasförmigen Zustande auf blaues Lakmuspapier. Die Lösungen der Anhydrosäuren reagiren sauer, besitzen aber meistens sowohl für sich wie in Verbindungen andere Eigenschaften wie die ursprünglichen Säuren.

Auch die Sulfosäuren haben ihre Anhydride. Der Wasserstoff tritt hier mit der erforderlichen Menge Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff aus, z. B.:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_2CS_3$ Sulfocarbonsäure | — | $H_2S$ Schwefelwasserstoff | = | $CS_2$ Sulfocarbonsäureanhydrosulfid. |

b) Basen sind Verbindungen von einem einfachen electropositiven Radical (Metall) mit den Radicalen Hydroxyl: $(OH)'$, oder Hydrosulfyl: $(SH)'$, welche die

Eigenschaft besitzen, in Berührung mit Säuren diese Radicale gegen einfache oder zusammengesetzte electronegative Radicale (Säureradicale) auszutauschen. Kaliumhydroxyd z. B. ist, wie sich aus seiner Einwirkung auf Salpetersäure (Seite 65) ergibt, eine Base.

Die Basen zerfallen somit in zwei Klassen, in Hydroxyde oder Oxybasen und Hydrosulfide oder Sulfobasen:

| Oxybasen. | Sulfobasen. |
|---|---|
| $\overset{+}{R}(OH)'_n$ | $\overset{+}{R}(SH)'_n$ |

In diesen Formeln repräsentirt $\overset{+}{R}$ das electropositive Radical (Metall), $(OH)'_n$ und $(SH)'_n$ die Radicale Hydroxyl oder Hydrosulfyl, welche zwischen 1 und 6 variiren.

Die Lösungen der Basen besitzen im Allgemeinen einen laugen- oder dintenartigen Geschmack und färben durch Säuren geröthetes Lakmus wieder blau (reagiren basisch), während sie die blaue Lakmusfarbe selbst unverändert lassen.

Je nachdem die Basen 1, 2, 3, 6 Atome Wasserstoff, resp. Radicale Hydroxyl oder Hydrosulfyl enthalten, welche durch äquivalente Mengen electronegativer Radicale (Säureradicale) vertreten werden können, nennt man sie mono-, di-, tri-, hexahydrisch (mono- und polyhydrische Basen) oder wohl auch ein-, zwei-, drei-, und sechssäurig.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Natriumhydroxyd | = | $Na(OH)'$ | monohydrisch, |
| Calciumhydroxyd | = | $Ca(OH)'_2$ | dihydrisch, |
| Wismuthhydroxyd | = | $Bi(OH)'_3$ | trihydrisch, |
| Eisenhydroxyd | = | $Fe^{VI}(OH)'_6$ | hexahydrisch. |

Auch aus einem oder mehreren Molecülen einer Base kann der Wasserstoff ganz oder theilweise mit der erforderlichen Menge Sauerstoff in der Form von Wasser austreten und es entstehen hiedurch im ersten Fall Basenanhydride oder wasserfreie Basen, im zweiten Fall Anhydrobasen; z. B.:

Anhydride:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $2NaOH$ | — | $H_2O$ | = | $Na_2O$ |
| Natriumhydroxyd. | | Wasser | | Natriumoxyd (Natron). |
| $Ca(OH)'_2$ | — | $H_2O$ | = | $CaO$ |
| Calciumhydroxyd. | | Wasser | | Calciumoxyd (Kalk). |
| $2Bi(OH)'_3$ | — | $3H_2O$ | = | $Bi_2O_3$ |
| Wismuthhydroxyd. | | Wasser | | Wismuthoxyd. |
| $Fe^{VI}(OH)'_6$ | — | $3H_2O$ | = | $Fe^{VI}O_3$ |
| Eisenhydroxyd. | | Wasser | | Eisenoxyd. |

Anhydrobasen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Bi(OH)'_3$ | — $H_2O$ | = | $Bi\begin{cases}O\\OH\end{cases}$ |
| Wismuthhydroxyd. | Wasser | | Wismuthanhydroxyd. |
| $Fe^{VI}(OH)'_6$ | — $H_2O$ | = | $Fe^{VI}\begin{cases}O\\(OH)'_4\end{cases}$ |
| Eisenhydroxyd. | Wasser | | Tetrahydrisches Anhydroxyd des Eisens. |
| $Fe^{VI}(OH)'_6$ | — $2H_2O$ | = | $Fe^{VI}\begin{cases}O_2\\(OH)'_2\end{cases}$ |
| Eisenhydroxyd | Wasser | | Dihydrisches Anhydroxyd des Eisens. |

Die Sulfobasen geben in analoger Weise durch den Austritt von Wasserstoff in Form von Schwefelwasserstoff Anhydride; z. B.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $2NaSH$ | $H_2S$ | = | $Na_2S$ |
| Natriumhydrosulfid. | Schwefelwasserstoff. | | Natriumsulfid. |

c) Salze sind Verbindungen von einem einfachen electropositiven Radical (Metall) mit einem einfachen oder zusammengesetzten electronegativen Radical (Säureradical).

Die Salze entstehen entweder durch die Ersetzung von Wasserstoffatomen in einer Säure durch ein electropositives Radical (Metall) oder durch Ersetzung von Hydroxyl oder Hydrosulfyl in einer Base durch ein einfaches oder zusammengesetztes electronegatives Radical (Säureradical); z. B.:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $HCl$ | + | $Na(OH)'$ | = | $NaCl$ | + | $H(OH)'$ |
| Chlorwasserstoffsäure. | | Natriumhydroxyd. | | Natriumchlorid. | | Wasser. |

Wir sehen, dass die Chlorwasserstoffsäure ihren Wasserstoff (H) und die Base ihr Metall (Na) verliert und wir haben alsdann vier Reste. Einerseits den Säurerest der Chlorwasserstoffsäure (Chlor) und das Natrium, andererseits das Hydroxyl und den Wasserstoff. Die beiden ersten Reste vereinigen sich unter Bildung von Natriumchlorid, während die beiden letzteren sich zu Wasser verbinden.

Man kann also ebensowohl sagen, dass Natriumchlorid (Kochsalz) durch Substitution des Wasserstoffs der Chlorwasserstoffsäure durch Natrium entstanden sei, als man sich diesen Körper durch die Substitution des im Natriumhydroxyd enthaltenen Hydroxyls durch den Säurerest der Chlorwasserstoffsäure entstanden denken kann.

Ganz in derselben Weise wie hier durch die Einwirkung einer Haloïdsäure auf eine Base ein Haloïdsalz entsteht, entstehen bei der Einwirkung von Oxysäuren und Sulfosäuren auf Basen Oxysalze und Sulfosalze, wie sich dies aus folgenden Beispielen ergibt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H(NO_3)'$ + | $Na(OH)'$ = | $Na(NO_3)'$ + | $H(OH)'$ |
| Salpetersäure. | Natriumhydroxyd. | Natriumnitrat. | Wasser. |
| $H_2(CS_3)''$ + | $2Na(SH)'$ = | $Na_2(CS_3)''$ + | $2H(SH)'$ |
| Sulfocarbonsäure. | Natriumhydrosulfid. | Natriumsulfocarbonat. | Schwefelwasserstoff. |

Eine Säure und eine Base setzen sich mithin zu einem Salz und Wasser (Schwefelwasserstoff) um.

Wie es also dreierlei Säuren gibt, so gibt es auch dreierlei Salze: die Haloïdsalze, die Oxysalze und die Sulfosalze. Den bei der Salzbildung stattfindenden Process nennt man das Neutralisiren der Säuren und Basen. Flüssigkeiten, oder Körper, welche weder blaues Lakmuspapier röthen noch geröthetes bläuen (neutral reagiren), nennt man indifferente oder neutrale. Neutrale Salze entstehen nur dann, wenn Säuren und Basen von gleich ausgesprochener Stärke ihres chemischen Characters auf einander einwirken, also bei der Vereinigung starker Säuren mit starken Basen, oder von schwachen Säuren mit schwachen Basen, indem nur dann bei der stattfindenden chemischen Vereinigung sich die beiderseitigen Eigenschaften vollständig aufheben oder neutralisiren. Wenn sich aber starke Säuren mit schwachen Basen, oder umgekehrt starke Basen mit schwachen Säuren zu Salzen vereinigen, so lassen diese den überwiegenden chemischen Character des einen ihrer Bestandtheile noch erkennen und solche Salze zeigen entweder eine saure oder basische Reaction. So reagiren z. B. die bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Salpetersäure und Schwefelsäure entstehenden Salze das Kaliumnitrat und Kaliumsulfat neutral. Alle durch Einwirkung der Schwefelsäure auf schwache Basen entstandenen Salze, z. B. Aluminiumsulfat, Eisensulfat etc. zeigen dagegen eine saure, alle durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf schwache Säuren entstandenen Salze, z. B. Kaliumcarbonat, Kaliumsilicat etc. eine basische Reaction.

Normale, saure und basische Salze. Ist in einer Säure der Wasserstoff durch ein Metall vollständig ersetzt, oder ist in einer Base das Hydroxyl (Hydrosulfyl) durch einen Säurerest vollständig ersetzt, so heisst das Salz ein normales. Ist jener Ersatz jedoch blos ein theilweiser, so ist das Salz im ersten Fall ein saures, im zweiten ein basisches.

| 1 Mol. Säure | 1 Mol. Basis | 1 Mol. Salz | |
|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | $KOH$ | $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}SO_4$ | $K_2SO_4$ |
| Schwefelsäure. | Kaliumhydroxyd. | saures | normales |
| | | Kaliumsulfat. | |
| $HNO_3$ | $Pb(OH)'_2$ | $Pb\left\{\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}\right.$ | $Pb(NO_3)'_2$ |
| Salpetersäure. | Bleihydroxyd. | basisches | normales |
| | | Bleinitrat. | |

Monohydrische Basen und monohydrische Säuren geben nur normale Salze. Ausserdem entstehen normale Salze, wenn polyhydrische Säuren auf monohydrische oder polyhydrische Basen, sowie wenn polyhydrische Basen auf monohydrische oder polyhydrische Säuren in dem Verhältniss einwirken, dass die Anzahl der Wasserstoffatome in Säure und Base eine gleiche ist; saure Salze entstehen, wenn der Wasserstoff der Säure, basische, wenn der Wasserstoff der Base überwiegt, z. B.:

$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$$

Salpetersäure. Natriumhydroxyd. normal. Natriumnitrat. Wasser.

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Schwefelsäure. Natriumhydroxyd. normal. Natriumsulfat. Wasser.

$$H_2SO_4 + NaOH = \left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}SO_4 + H_2O$$

Schwefelsäure. Natriumhydroxyd. saures Natriumsulfat. Wasser.

$$H_2SO_4 + Ca(OH)'_2 = CaSO_4 + 2H_2O$$

Schwefelsäure. Calciumhydroxyd. normales Calciumsulfat. Wasser.

$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$$

Phosphorsäure. Natriumhydroxyd. normal. Natriumphosphat. Wasser

$$H_3PO_4 + 2NaOH = \left.\begin{matrix}H\\Na_2\end{matrix}\right\}PO_4 + 2H_2O$$

Phosphorsäure. Natriumhydroxyd. saures Natriumphosphat. Wasser.

$$H_3PO_4 + Ca(OH)'_2 = \left.\begin{matrix}H\\Ca\end{matrix}\right\}PO_4 + 2H_2O$$

Phosphorsäure. Calciumhydroxyd. saures Calciumphosphat. Wasser.

$$2HJ + Pb(OH)'_2 = PbJ_2 + 2H_2O$$

Jodwasserstoff. Bleihydroxyd. normales Bleijodid. Wasser.

$$HJ + Pb(OH)'_2 = Pb\left\{\begin{matrix}OH\\J\end{matrix}\right. + H_2O$$

Jodwasserstoff. Bleihydroxyd. basisches Bleijodid. Wasser.

$$3HNO_3 + Bi(OH)'_3 = Bi(NO_3)'_3 + 3H_2O$$

Salpetersäure. Wismuthhydroxyd. normal. Wismuthnitrat. Wasser.

$$2HNO_3 + Bi(OH)'_3 = Bi\left\{\begin{matrix}OH\\(NO_3)'_2\end{matrix}\right. + 2H_2O$$

Salpetersäure. Wismuthhydroxyd. basisches Wismuthnitrat. Wasser.

$$H_2SO_4 + Bi(OH)'_3 = Bi\left\{\begin{matrix}OH\\SO_4\end{matrix}\right. + 2H_2O$$

Schwefelsäure. Wismuthhydroxyd. basisches Wismuthsulfat. Wasser.

**Doppelsalze** nennt man solche Salze, welche dasselbe Säureradical, aber verschiedene Metalle enthalten. Man unterscheidet zwei Klassen von Doppelsalzen: Oxydoppelsalze und Haloïddoppelsalze.

**Oxydoppelsalze** entstehen, wenn die Wasserstoffatome der polyhydrischen Säuren durch verschiedenartige Atome oder Radicale substituirt werden, z. B.

$$H_2SO_4 + KOH + NaOH = \left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}SO_4 + 2H_2O$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure. | Kalium-<br>hydroxyd. | Natrium-<br>hydroxyd. | Kalium-Natrium-<br>sulfat. | Wasser. |

$$4H_2SO_4 + 2K(OH)' + Al^{VI}(OH)_6' = \left.\begin{matrix}K_2\\Al^{VI}\end{matrix}\right\}(SO_4)_4 + 6H_2O$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure. | Kalium-<br>hydroxyd. | Aluminium-<br>hydroxyd. | Kalium-<br>Alumnium-<br>sulfat. | Wasser. |

$$H_2SO_4 + KOH + (C_2H_5)'OH = \left.\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4 + 2H_2O$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure. | Kalium-<br>hydroxyd. | Aethylhydroxyd. | Kaliumäthyl-<br>sulfat. | Wasser. |

**Haloïddoppelsalze** entstehen, wenn zwei oder mehrere Molecüle von Haloïdsalzen sich vereinigen, ohne dass bestimmte Atome die Vereinigung als Binder vermitteln. Die Haloïdsalze dieser Art sind demnach offenbare Molecülverbindungen. Meistens vereinigen sich die Haloïdsalze der electronegativeren Metalle mit den Haloïdsalzen der mehr electropositiven Metalle. Beispiele:

$$NaCl + AgCl = \left\{\begin{matrix}NaCl\\AgCl\end{matrix}\right\}$$

| | | |
|---|---|---|
| Natriumchlorid. | Silberchlorid. | Natrium-Silberchlorid. |

$$2KCl + PtCl_4 = \left\{\begin{matrix}2KCl\\PtCl_4\end{matrix}\right\}$$

| | | |
|---|---|---|
| Kaliumchlorid. | Platinchlorid. | Kalium-Platinchlorid. |

$$4KCl + Fe^{VI}Cl = \left\{\begin{matrix}4KCl\\Fe^{VI}Cl_6\end{matrix}\right\}$$

| | | |
|---|---|---|
| Kaliumchlorid. | Eisenchlorid. | Kalium-Eisenchlorid. |

Die meisten zu der zweiten Klasse gehörigen Doppelsalze sind im Wasser löslich, aber durch einen Ueberschuss von Wasser und durch längeres Kochen zersetzbar.

§ 34. **Nomenclatur.** Die den Elementen zuertheilten Namen sind durchaus willkührlich; meistens wählt man hierzu solche Worte, die an gewisse hervortretende Eigenschaften des damit zu bezeichnenden Körpers erinnern. So kommt z. B. Chlor vom griechischen χλωρός (grüngelb), Jod von ἰωδης (violet) wegen der Farbe, welche das Chlorgas und der Joddampf besitzen, Brom von βρῶμος (Gestank) etc.

Die Namen der chemischen Verbindungen werden mit Hilfe der Namen der Elemente nach folgenden Regeln gebildet:

1. Binäre Verbindungen. Die binären Verbindungen werden benannt nach dem darin enthaltenen negativen Bestandtheile. Man schliesst an den Namen des electropositiven Elementes unmittelbar den Namen des electronegativen Elements an, indem man letzteren in passender Weise mit der Endung id versieht. Die Verbindungen heissen also Chloride, Bromide, Jodide, Oxyde, Sulfide, Nitride etc., je nachdem der negative Bestandtheil Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff ist.

Durch diese Bezeichnungsweise sind wir in den Stand gesetzt, beim blossen Blick auf den Namen eines Körpers dessen qualitative Zusammensetzung zu erkennen. Um zugleich die quantitative Zusammensetzung eines Körpers anzudeuten, schaltet man wohl auch die die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome des electronegativen Elements ausdrückenden Zahlwörter mono, bi oder di, tri, tetra etc. vor dem Namen dieses Elementes ein, z. B.

| | |
|---|---|
| $AgCl$ = Silbermonochlorid | $Ag_2O$ = Silbermonoxyd |
| $CaCl_2$ = Calciumbichlorid | $CaO$ = Calciummonoxyd |
| $Sb'''Cl_3$ = Antimontrichlorid | $Sb'''_2O_3$ = Antimontrioxyd |
| $PtCl_4$ = Platintetrachlorid | $PtO_2$ = Platinbioxyd |
| $SbCl_5$ = Antimonpentachlorid | $Sb_2O_5$ = Antimonpentoxyd |
| $WoCl_6$ = Wolframhexachlorid | $WoO_3$ = Wolframtrioxyd |

Sind in einem solchen Fall zwei Triverbindungen bekannt, so deutet man diejenige Verbindung, in welcher auf zwei positive Atome drei negative Atome vorkommen, dadurch an, dass man die Silbe sesqui einschiebt, z. B.

$Fe''O$ = Eisenmonoxyd
$Fe^{VI}O_3$ = Eisensesquioxyd
$Fe_3O_4$ = Eisentetroxyd
$FeO_3$ = Eisentrioxyd

Neben den nach der angegebenen Regel gebildeten Namen der binären Verbindungen sind auch noch andere im Gebrauch. Wir bemerken hierüber Folgendes:

Häufig bildet man den Namen der Verbindung auch in der Weise, dass man den Namen des electronegativen Elements dem Namen des electropositiven Elements voraussetzt. Statt Wasserstoffchlorid, Natriumchlorid, Stickstoffchlorid, Wasserstoffsulfid,

Kaliumsulfid u. s. f. sagt man auch Chlorwasserstoff, Chornatrium, Chlorstickstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium. Diese Bezeichnungsweise wird insbesondere bei den Wasserstoffverbindungen mit sauren Eigenschaften angewendet.

Verbindet sich ein Element mit einem electronegativen Element in mehreren Verhältnissen, so bildet man die Namen der verschiedenen Verbindungen dadurch, das man an den Namen des electronegativen Elements bei der niedrigeren Verbindungsstufe die Silbe ür, bei der höheren Verbindungsstufe die Silbe id anhängt.

So nennt man z. B. die Verbindung

$HgCl_2$ Quecksilberchlorür, die Verbindung
$HgCl_2$ Quecksilberchlorid.

Sind drei Verbindungsstufen bekannt, so macht man zwischen den Namen der beiden Elemente die Einschiebung per oder super, um die höchste Verbindungsstufe anzuzeigen. Bei den Oxyden zeigt der Name Oxydul die sauerstoffärmere, Oxyd die sauerstoffreichere Verbindung an.

| | |
|---|---|
| $Mu''Cl_2$ = Manganchlorür | $Mn''O$ = Manganoxydul |
| $Mn^{VI}Cl_6$ = Manganchlorid | $Mn^{VI}O_3$ = Manganoxyd |
| $Mn^{IV}Cl_4$ = Mangansuperchlorid | $MnO_2$ = Mangansuperoxyd |

Bei den Sauerstoffverbindungen nennt man diejenigen Oxyde, welche bei ihrer Einwirkung auf die Elemente des Wassers Säuren bilden, Anhydride. Man hängt das Wort Anhydrid an den Namen der Säure, die unter den genannten Verhältnissen entsteht (wir werden später die Bildungsweise des Namens der Säure betrachten); so wird z. B. das Schwefeltrioxyd: $SO_3$, auch Schwefelsäureanhydrid, das Phosphorpentoxyd: $P_2O_5$, auch Phosphorsäureanhydrid genannt, weil ersterer Körper durch Aufnahme von Wasser in Schwefelsäure, letzterer in Phosphorsäure übergeht. Ganz entsprechend bezeichnet man sich ähnlich verhaltende binäre Verbindungen, die statt Sauerstoff Schwefel enthalten; so kann das Kohlenstoffbisulfid: $CS_2$ auch Sulfocarbonsäureanhydrosulfid genannt werden, da es durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff in Sulfocarbonsäure übergeht.

2. Ternäre, quaternäre etc. Verbindungen. Die wichtigsten der hieher gehörigen Körper von gesetzmässiger Nomenclatur sind die Säuren, Basen und Salze.

a) Säuren. Die Namen der Säuren bildet man allgemein, indem man an den Namen des die Säure characterisirenden Elementes das Wort Säure hängt, z. B. $HClO_3$ = Chlorsäure.

Unterscheiden sich zwei Säuren nur durch ihren Gehalt an Sauerstoff, so bildet man den Namen der sauerstoffreicheren nach der allgemeinen Regel, während man zur Bezeichnung der sauer-

stoffärmeren den Namen des Elementes durch Anhängen der Silben ige in ein Beiwort verwandelt und dieses mit der Bezeichnung „Säure" vereinigt.

Kommt bei einer Säurenreihe der Sauerstoff in mehr als zwei Verhältnissen vor, so bezeichnet man die weiteren Abstufungen durch Vorsetzen der Präfixe Unter oder Ueber.

Die Reihe der Chlorsäuren erhält beispielsweise folgende Namen:

| | |
|---|---|
| Unterchlorige Säure . . . . | $HClO$ |
| Chlorige Säure . . . . . . | $HClO_2$ |
| Unterchlorsäure*) . . . . . | $HCl_2O_5$ |
| Chlorsäure . . . . . . . . | $HClO_3$ |
| Ueberchlorsäure . . . . . | $HClO_4$. |

Ausnahmsweise bezeichnet man die Stickstoffsäuren als Salpetersäuren; es gibt eine salpetrige Säure und eine Salpetersäure.

b) Basen. Die Namen der Basen bildet man aus den Namen der Oxyde (Sulfide), durch deren Einwirkung auf die Elemente des Wassers (Schwefelwasserstoffs) die Basen entstehen, indem man zwischen Oxyd (Sulfid) und dem Namen des electropositiven Elements die Silben hydro einschiebt.

Sind zwei Oxyde (Sulfide) eines Elementes bekannt, welche mit den Bestandtheilen des Wassers (Schwefelwasserstoffs) Basen bilden, so kann man den Namen derselben auch in der Weise bilden, dass man die dem Namen des electropositiven Elements entsprechenden lateinischen abgekürzten auf i resp. o endigenden Adjectiva den Sylben hydro vorausschickt und zwar das auf o endigende bei der niedrigeren, das auf i endigende bei der höheren Verbindung.

So nennt man z. B. die Verbindung KOH Kaliumhydroxyd, die Verbindung KSH Kaliumhydrosulfid, die Verbindung $Fe''(OH)'_2$ Eisenhydroxydul oder Ferrohydroxyd, die Verbindung $Fe^{VI}(OH)'_6$ Eisenhydroxyd oder Ferrihydroxyd u. s. f.

c) Salze. Man gibt ihnen einen allgemeinen Genusnamen, der allen denen zukommt, die denselben salzbildenden Rest enthalten und einen Speciesnamen, der die verschiedenen Arten derselben Klasse unter sich unterscheidet.

Der Genusname wird gebildet, indem man die letzte Silbe des lateinischen Namens des im salzbildenden Rest mit dem Sauerstoff verbundenen Elementes durch die Endung at oder it ersetzt. Unterscheiden sich zwei Salze durch die Menge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs, so bezeichnet man durch die Endung at

---

*) Die Unterchlorsäure und ihr Anhydrid sind nicht bekannt und führen wir die Verbindung nur an, um die Regeln der Nomenclatur verständlich zu machen.

die sauerstoffreichere, durch it die sauerstoffärmere Verbindung. So nennt man z. B. die Salze von der Zusammensetzung:

$R'_3\ AsO_4$ Arsenate.
$R'_3\ AsO_3$ Arsenite.

Ausnahmsweise nennt man die Salze, in deren negativem Rest der Stickstoff mit Sauerstoff verbunden ist, abgekürzt Nitrate (anstatt Nitrogeniate) oder Nitrite, und die Salze, in welchen der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff verbunden ist, Carbonate.

Für die Reihen von Salzen, die sich nur durch ihren in mehr als zwei Verhältnissen vorkommenden Sauerstoff unterscheiden, bildet man den Genusnamen derjenigen, deren salzbildender Rest mehr Sauerstoff als der der auf it und weniger als der der auf at endigenden enthält, indem man vor das auf at endigende Wort das Präfixum Hypo setzt. Den auf it endigenden Salzen setzt man das Präfixum Hypo voran, wenn man damit eine Klasse von Salzen bezeichnen will, die weniger Sauerstoff enthält als die auf it endigenden.

Um schliesslich eine Klasse von Salzen zu bezeichnen, die sauerstoffreicher als die ist, der die Endung at zukommt, setzt man vor letztere das Präfixum Per oder Hyper.

Beispielsweise führen wir eine Klasse von Salzen mit einem aus Chlor und Sauerstoff bestehenden Salzrest an, die in fünf Unterabtheilungen zerfällt; dieselben sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Das | Genus | Hypochlorit . . . . . | $R'ClO$ |
| „ | „ | Chlorit . . . . . . . . | $R'ClO_2$ |
| „ | „ | Hypochlorat (hypothetisch) | $R'Cl_2O_6$ |
| „ | „ | Chlorat . . . . . . . . | $R'ClO_3$ |
| „ | „ | Perchlorat . . . . . . . | $R'ClO_4$. |

Wie man sieht, ist das Genus Hypochlorit das sauerstoffärmste und die Sauerstoffmenge nimmt in den folgenden Gliedern, den Chloriten, Hypochloraten, Chloraten und Perchloraten immer mehr zu.

Der Speciesname wird gebildet, indem man dem Genusnamen den Namen des electropositiven Elementes oder Radicals vorsetzt. Setzt man z. B. im Genus Chlorat an die Stelle von R' ein bestimmtes Radical, z. B. Kalium, Natrium oder Silber, so erhält man die Namen:

| | |
|---|---|
| Kaliumchlorat . . . . . . | $KClO_3$ |
| Natriumchlorat . . . . . | $NaClO_3$ |
| Silberchlorat . . . . . . | $AgClO_3$. |

Häufig bildet ein und dasselbe electropositive Radical zwei verschiedene Salzarten mit ein und derselben negativen Gruppe. Diese beiden Arten kann man als Maximumsalz und Minimumsalz bezeichnen, indem man unter Maximumsalz dasjenige versteht, welches die grösste, unter Minimumsalz dasjenige, welches

die kleinste Menge des electronegativen Bestandtheils enthält, oder man verfährt wie bei der Bildung des Namens der Basen und schickt die Silbe i resp. o dem electronegativen Bestandtheil voraus, und zwar o, wenn das Minimum-, i wenn das Maximumsalz angedeutet werden soll.

So nennt man z. B. die Verbindung $Fe''SO_4$ Ferrosulfat, die Verbindung $Fe^{VI}(SO_4)_3''$ Ferrisulfat und analog die Verbindung $HgCl_2$ Mercurochlorid und die Verbindung $HgCl_2$ Mercurichlorid.

Den Namen der Sulfosalze bildet man in der Weise, dass man vor den Genusnamen des analogen Oxysalzes das Präfixum Sulfo anbringt. Da man die Verbindung $K_2CO_3$ Kaliumcarbonat nennt, so bezeichnet man die Verbindung $K_2CS_3$ als Kaliumsulfocarbonat.

Statt nach der angegebenen Regel wird der Genusname der Salze wohl auch in der Weise gebildet, dass man den Namen der Säure in ein Adjectivum verwandelt. Die Salze der Chlorsäure werden hiernach chlorsaure Salze, die der chlorigen Säure chlorigsaure Salze genannt. Bei Bildung des Speciesnamen setzt man den Namen des electropositiven Elements als Hauptwort, den Namen der Säure als Beiwort. Statt Kaliumchlorat, Natriumchlorat etc. sagt man auch chlorsaures Kalium, chlorsaures Natrium; statt Kaliumsulfocarbonat sagt man sulfocarbonsaures Kalium.

Saure und basische Salze. Um die sauren und basischen Salze zu bezeichnen, geht man von den normalen Salzen der betreffenden Säure oder Basis aus; die Menge des eletronegativen Elementes des Säurerestes, welche es auf eine bestimmte Menge Metall trifft, ist in den sauren Salzen stets eine grössere, in den basischen Salzen eine kleinere als in den normalen Salzen und dieses Verhältniss drückt man im Namen der Salze aus; Phosphorsäure z. B. bildet mit mono- und dihydrischen Basen normale und saure Salze; letztere werden wie folgt benannt:

| a. | b. | c. |
|---|---|---|
| $Na_3PO_4$ | $\left.\begin{matrix}H\\Na_2\end{matrix}\right\}PO_4$ | $\left.\begin{matrix}H_2\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$ |
| normales | anderthalbfachsaures | dreifachsaures |
| | Natriumphosphat, | |

denn Natrium und Phosphor stehen hier in dem Verhältniss von

| | Na | P | | |
|---|---|---|---|---|
| a. | 3 | 1 | = | 1 |
| b. | 3 | $1\frac{1}{2}$ | = | $1\frac{1}{2}$ |
| c. | 3 | 3 | = | 3. |

| Oder a. | b. | c. |
|---|---|---|
| $Ca_3(PO_4)_2$ | $\left.\begin{matrix}H\\Ca\end{matrix}\right\}PO_4$ | $\left.\begin{matrix}H_4\\Ca\end{matrix}\right\}(PO_4)_2$ |
| normales | anderthalbfachsaures | dreifachsaures |
| | Calciumphosphat, | |

denn Calcium und Phosphor verhalten sich wie

| | Ca | P | | |
|---|---|---|---|---|
| a. | 3 | 2 | = | 1 |
| b. | 3 | 3 | = | $1\frac{1}{2}$ |
| c. | 3 | 6 | = | 3. |

Wismuthhydroyd bildet mit mono- und dihydrischen Säuren normale und basische Salze; letztere nennt man:

| | | |
|---|---|---|
| $Bi(NO_3)_3$ | $Bi\left\{\begin{matrix}OH\\(NO_3)_2\end{matrix}\right.$ | $Bi\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\NO_3\end{matrix}\right.$ |
| normales | Zweidrittel | Drittel |
| | Wismuthnitrat, | |

denn Wismuth und Stickstoff stehen hier in dem Verhältniss von

| | Bi | N | | |
|---|---|---|---|---|
| a. | 1 | 3 | = | 1 |
| b. | 1 | 2 | = | $\frac{2}{3}$ |
| c. | 1 | 1 | = | $\frac{1}{3}$. |

| Oder a. | b. | c. |
|---|---|---|
| $Bi_2(SO_4)_3$ | $Bi\left\{\begin{matrix}OH\\SO_4\end{matrix}\right.$ | $Bi_2\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\SO_4\end{matrix}\right.$ |
| normales | Zweidrittel | Drittel |
| | Wismuthsulfat, | |

denn Wismuth und Schwefel verhalten sich wie

| | Bi | S | | |
|---|---|---|---|---|
| a. | 2 | 3 | = | 1 |
| b. | 2 | 2 | = | $\frac{2}{3}$ |
| c. | 2 | 1 | = | $\frac{1}{3}$. |

§ 35. **Aeltere Formeln und Namen der Verbindungen.** Die Schreibweise der Formeln und die Benennung der Verbindungen hat in den letzten Jahrzehnten durch die Einführung neuerer Ideen eine durchgreifende Aenderung erlitten. Die in diesem Lehrbuche befolgte Schreibweise der Formeln berücksichtigt die Volumverhältnisse, nach denen chemische Verbindungen erfolgen, sowie die Valenz der Elemente und Atomgruppen.

Paragraph 24 sind die Gründe entwickelt worden, die Veranlassung gaben, das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 und des Sauerstoffs = 16 anzunehmen. In älteren Lehrbüchern der Chemie wird das Atomgewicht des Wasserstoffs ebenfalls = 1, das des Sauerstoffs aber = 8 angenommen. Ob wirklich 8 oder 16 die der Wahrheit entsprechende Zahl für das Atomgewicht des Sauerstoffs ist, kann nicht festgestellt werden.

Da aber die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen eine feststehende Thatsache ist, so müssen sich bei Aenderung des Atomgewichtes für Sauerstoff die Formeln aller Sauerstoffverbindungen ändern, oder wenn die Formeln bestehen bleiben sollten, wären alle anderen Atomgewichte in dem gleichen Sinne umzuändern. Die neuere Chemie hält am Atomgewicht O = 16 fest, hat aber das Atomgewicht H = 1 beibehalten. Hieraus folgt, dass die Aenderung der Atomgewichte nicht allgemein durchgeführt worden ist. In der That stimmen die neueren Atomgewichte der ungeradwerthigen Elemente mit den älteren Atomgewichten oder sogenannten Aequivalentgewichten überein; die der geradwerthigen dagegen sind geändert und zwar verdoppelt worden.

Um die älteren und neueren Buchstabensymbole von einander zu unterscheiden, sind die ersteren in Folgendem mit liegender, die letzteren mit aufrechtstehender Schrift geschrieben.

In der wasserfreien Schwefelsäure oder dem Schwefelsäureanhydrid sind unter allen Umständen auf 40 Th. Schwefel 60 Th. Sauerstoff enthalten. Die neuere Formel $\mathrm{SO_3}$ entspricht der chemischen Zusammensetzung genau, denn S = 32 und $\mathrm{O_3}$ = 48; die Zahlen 32 : 48 verhalten sich wie 40 : 60. Dasselbe ist der Fall bei der älteren Formel $SO_3$, denn $S$ = 16 und $O_3$ = 24; die Zahlen 16 : 24 verhalten sich wie 40 : 60.

Beide Formeln unterscheiden sich in ihrem Aeusseren nicht, wohl aber in der quantitativen Bedeutung, die ihnen zukommt; denn nach älterer Anschauung wiegt das Molecül der wasserfreien Schwefelsäure 40, nach neuerer 80. Das Thatsächliche drücken beide Formeln mit gleicher Schärfe aus, nur die hypothetische Vorstellung von der absoluten Grösse der Atom- und Moleculargewichte ist verschieden. — Das Natriumoxyd besteht aus 74,2 Th. Natrium und 25,8 Th. Sauerstoff. Um dieses Verhältniss auszudrücken, muss man die Formel nach der älteren Anschauung $NaO$, nach der neueren $\mathrm{Na_2O}$ schreiben. Letztere Formel unterscheidet sich nicht blos in Bezug auf das durch sie ausgedrückte Moleculargewicht, sondern auch äusserlich von der älteren: jene sagt, dass im Natriumoxydmolecül 1 At. Natrium mit 1 At. Sauerstoff verbunden ist, und diese, dass das Molecül zwar auch 1 At. Sauerstoff, dagegen 2 At. Natrium enthält. Der Unterschied zwischen der älteren und neueren Schreibweise erstreckt sich also bei diesem Beispiel nicht blos auf das hypothetisch angenommene Moleculargewicht, sondern auch auf die äusserliche Gestalt der Formel. Es lässt sich hiernach leicht übersehen, dass der an dem letzteren Beispiel erläuterte Fall immer dann eintreten muss, wenn das Symbol eines Elementes, welches verdoppelt ist, mit dem eines solchen, welches man beibehalten hat, zusammentrifft.

Eine andere characteristische Eigenthümlichkeit der älteren Anschauungsweise liegt in der ganz allgemeinen Durchführung des Dualismus. — Da durch Zusammenbringen von Natriumoxyd oder Natron $NaO$ mit Wasser $HO$ eine Verbindung entsteht, so schrieb man deren Formel $NaO, HO$ und nannte sie Natriumoxydhydrat oder Natronhydrat, indem man annahm, dass diese Verbindung auch die durch die Formel und den Namen angedeuteten Bestandtheile enthalte. In ähnlicher Weise schrieb man $CaO, HO$, $HO, NO_5$, $HO, SO_3$, $NaO, NO_5$, $AgO, NO_5$, $CuO, SO_3$ u. s. w. und die für diese Verbindungen gebräuchlichen Namen Calciumoxydhydrat oder Kalkhydrat, Salpetersäurehydrat, Schwefelsäurehydrat, salpetersaures Natriumoxyd oder salpetersaures Natron, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd sind der Ausdruck der Ansicht von der Zusammensetzung dieser Körper.

Erkennt man aber die, gemäss der neueren Ansichten bestimmten Atomgewichte der Elemente an, so kann die Anordnung der Elemente zu näheren Bestandtheilen in vielen Verbindungen nicht so sein, wie es die älteren Formeln und Namen andeuten. Ist die empirische Formel des Natriumoxydhydrats oder Natronhydrats $\mathrm{NaOH}$, so kann man nicht in dieser Verbindung Natriumoxyd einerseits und Wasser andererseits als nähere Bestandtheile annehmen, da die für die vorhandene Menge Natrium und Wasserstoff (je 1 Atomgewicht) zur Ueberführung derselben in Natriumoxyd und Wasser nöthige Menge Sauer-

stoff nur je $\frac{1}{2}$ Atomgewicht betrüge (die Formel des freien Natriumoxydes nach neuerer Schreibweise ist $Na_2O$, die Formel des Wassers $H_2O$). Es ist also für die sogenannten Hydrate nach den neueren Ansichten nicht mehr anzunehmen, dass sie Metalloxyd oder wasserfreie Säure einerseits neben Wasser andererseits enthalten. Ganz dasselbe gilt für die Salze. Bringt man Natriumoxyd $NaO$ mit wasserfreier Salpetersäure $NO_5$ zusammen, so entsteht eine Verbindung, der man die Formel $NaO, NO_5$ und den Namen salpetersaures Natriumoxyd gab, indem man annahm, dass die Verbindung noch die unversehrte Säure und die unversehrte Basis enthalte. Nach der neueren Schreibweise ist die empirische Formel dieser Verbindung $NaNO_3$ und man kann deshalb in dieser Verbindung nicht Natriumoxyd einerseits und wasserfreie Salpetersäure andrerseits als nähere Bestandtheile annehmen, da die für die vorhandene Menge (1 Atomgewicht) Natrium zur Ueberführung desselben in Natriumoxyd ($Na_2O$) nöthige Menge Sauerstoff nur $\frac{1}{2}$ Atomgewicht, die für die Ueberführung des vorhandenen Stickstoffs (1 Atomgewicht) in wasserfreie Salpetersäure ($N_2O_5$) nöthige Menge Sauerstoff nur $2\frac{1}{2}$ Atomgewichte betrüge.

Diese und ähnliche Gründe haben zunächst dazu geführt, die Formeln und Namen der Verbindungen vielfach zu ändern.

Damit der angehende Chemiker sich in älteren Lehrbüchern der Chemie orientiren kann, sind die älteren Namen der Verbindungen, wo es für nothwendig gefunden wurde, in Klammern angegeben. Die nach der älteren sogenannten dualistischen Schreibweise geschriebenen Formeln lassen sich leicht in die neuere Schreibweise übersetzen. Man verwandelt zu diesem Zwecke die dualistische Formel in eine empirische und halbirt die Atomzahl der geradwerthigen Elemente; z. B. die älteren Formeln.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $NO_2$ | $NO_4$ | $C_2Cl_3$ | $AgO, NO_5$ ($AgNO_6$) | $KO, ClO_5$ ($KClO_6$) | $C_4H_4O_4$ |

heissen nach neuerer Schreibweise

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $NO$ | $NO_2$ | $CCl_3$ | $AgNO_3$ | $KClO_3$ | $C_2H_4O_2$ |

Ist in der älteren Formel die Atomzahl des geradwerthigen Elementes 1 (oder eine ungerade Zahl), so würde dieselbe bei der Halbirung $\frac{1}{2}$ werden, was wegen der angenommenen Untheilbarkeit der Atome nicht sein darf. In einem solchen Falle geht man daher aus der alten Schreibweise in die neue über, indem man die Atomzahl des ungeradwerthigen Elements verdoppelt; z. B. die älteren Formeln

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $HO$ | $PO_3$ | $CuCl$ | $HO, SO_3$ ($HSO_4$) | $KO, SO_3$ ($KSO_4$) | $C_4H_5O$ |

heissen nach neuerer Schreibweise

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | $P_2O_3$ | $CuCl_2$ | $H_2SO_4$ | $K_2SO_4$ | $C_4H_{10}O$ |
| (nicht $HO_{1/2}$ | $PO_{3/2}$ | $Cu_{1/2}Cl$ | $HS_{1/2}O_2$ | $KS_{1/2}O_2$ | $C_2H_5O_{1/2}$). |

Umgekehrt ändert man die neuere Schreibweise in die ältere dadurch um, dass man die Atomzahl der ungeradwerthigen Elemente halbirt oder die Atomzahl der geradwerthigen verdoppelt.

§ 36. **Heteromorphie.** Ein und dieselbe Substanz, sie sei chemisch einfach oder zusammengesetzt, krystallisirt unter gleichen Umständen nur in einer bestimmten Krystallform oder, wenn sie in verschiedenen Krystallformen auftritt, gehören dieselben doch alle demselben Systeme an; unter anderen Verhältnissen können jedoch manche von ihnen auch eine andere Krystallform annehmen. So krystallisirt Schwefel aus seinen Auflösungen in rhombischen Octaëdern; aus dem geschmolzenen Zustande langsam in den festen übergeführt, krystallisirt er jedoch in Prismen des monoklinen Systems. Calciumcarbonat krystallisirt aus kalten Lösungen als

Kalkspath in Formen des hexagonalen Systems, aus heissen Lösungen als Aragonit im rhombischen System. Man nennt solche Körper, welche in zwei oder mehreren Formen krystallisiren, deren Flächen einem verschiedenen Krystallsystem angehören, heteromorph (verschiedengestaltig). Je nachdem nun Körper in zwei oder drei Formen krystallisiren können, spricht man von dimorphen und trimorphen Körpern, welch' letztere man häufig auch allgemein polymorphe (vielgestaltige) nennt. Ein heteromorpher Körper ist natürlich in seinen verschiedenen Formen physikalisch verschieden (in Farbe, Härte, Dichte, optischem Verhalten etc.).

§ 37. **Isomorphie.** Zwei oder mehrere chemisch (materiell) verschiedene Körper, einfache wie zusammengesetzte, können gleiche Krystallformen haben. Solche Körper nennt man isomorph (gleichgestaltig). In der Regel haben die isomorphen Verbindungen eine analoge Zusammensetzung und können sich die entsprechenden Bestandtheile (z. B. die Metalle) in ihnen gegenseitig vertreten oder ersetzen, ohne dass die Krystallform der Verbindung dadurch eine andere wird; ihre Molecüle krystallisiren zusammen und heissen diese Complexe isomorphe Mischungen. So sind z. B. die verschiedenen Sulfate des Zinks, Magnesiums und Eisens, in rhombischen Prismen krystallisirend, isomorph:

| | |
|---|---|
| Zinksulfat . . . . | $Zn\,SO_4 \,.\, 7\,H_2O$, |
| Nickelsulfat . . . | $Ni''\,SO_4 \,.\, 7\,H_2O$, |
| Magnesiumsulfat . . | $Mg\,SO_4 \,.\, 7\,H_2O$, |
| Eisensulfat . . . . | $Fe''\,SO_4 \,.\, 7\,H_2O$. |

Durch Verdampfen einer Lösung von zwei verschiedenen Salzen, die nicht isomorph sind, erhalten wir getrennte Krystalle jedes Salzes, die leicht von einander unterschieden werden können. Aber eine Lösung von zwei oder mehr isomorphen Salzen liefert homogene Krystalle, in welchen die isomorphen Salze in unbestimmten Proportionen gemengt sind.

Eine Lösung z. B., die gleichzeitig Zink-, Nickel-, Magnesium- und Eisensulfat enthält, setzt vollkommene Prismen ab, die Zink, Nickel, Magnesium und Eisen in irgend welchem Verhältniss enthalten. Die Formel muss geschrieben werden:

$$(Zn\,Ni''\,Mg\,Fe'')\ SO_4 \,.\, 7\,H_2O$$

oder, wenn man andeuten will, dass einer der Bestandtheile, z. B. das Zink, vorwaltet:

$$(Zn\,{\scriptstyle Ni''Mg\,Fe''})\ SO \,.\, 7\,H_2O.$$

Die Quantitäten, in welchen Zink, Nickel, Magnesium und Eisen in einer solchen isomorphen Mischung enthalten sind, können durch Bruchzahlen angegeben werden; z. B.:

$$\left(\frac{Zn Ni'' Mg Fe''}{4}\right) SO_4 \cdot 7 H_2O;$$

$$\left(\frac{Zn Ni''_2 Mg_2 Fe''_3}{8}\right) SO_4 \cdot 7 H_2O;$$

$$\left(\frac{Zn_2 Ni''_3 Mg_3 Fe''_4}{12}\right) SO_4 \cdot 7 H_2O.$$

Viele natürlich vorkommende Mineralien zeichnen sich durch ähnliche isomorphe Mischung oder Vertretung ihrer metallischen Bestandtheile aus; z. B.:

| | |
|---|---|
| Diopsid . . . . . . . | $\left(\frac{Ca Mg}{2}\right) Si O_3$; |
| Hypersthen . . . . . | $\left(\frac{Mg_5 Ca_3}{8}\right) Si O_3$; |
| Bronzit . . . . . . . | $\left(\frac{Mg_7 Fe''_1}{8}\right) Si O_3$; |
| Diallage . . . . . . . | $\left(\frac{Mg_4 Ca_3 Fe''_1}{8}\right) Si O_3$; |
| Amianth . . . . . . . | $\left(\frac{Mg_{20} Ca_9 Fe''_3}{32}\right) Si O_3$; |
| Jeffersonit . . . . . | $\left(\frac{Ng_1 Ca_6 Mn''_2 Fe''_3 Zn}{16}\right) Si O_3$. |

Verbindungen, welche dimorph, aber auch in beiden Modificationen isomorph sind, nennt man isodimorph.

So z. B. sind Arsenigsäureanhydrid $As'''_2 O_3$ und Antimontrioxyd $Sb'''_2 O_3$ isodimorph. Arsenigsäureanhydrid ist dimorph, denn es kommt regulär (octaëdrisch) und auch rhombisch vor; ebenso findet sich Antimontrioxyd thesseral und rhombisch.

§ 38. **Allotropie.** Gewisse Körper, einfache sowie zusammengesetzte existiren in zwei oder mehr verschiedenen Zustandsformen (Modificationen), in denen sie nicht blos verschiedene physikalische Eigenschaften haben, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten sehr verschieden sind. Phosphor z. B. kommt gewöhnlich in biegsamen, durchsichtigen, gelblich weissen, wachsartigen Stücken vor, vom Vol. Gew. 1,85, die bei 44,5° schmelzen, sich entzünden, wenn man sie der Sonne oder warmen Luft aussetzt und sich in Schwefelkohlenstoff lösen. Wenn dagegen Phosphor unter Luftabschluss mehrere Stunden lang auf 240°–250° erhitzt wird, so verwandelt er sich in eine glänzende rothe, bröcklige Masse, vom Vol. Gew. 2,1, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, erst auf 250° erhitzt schmilzt und dabei in eine glasartige Masse übergeht oder verbrennt. Von zusammen-

gesetzten Körpern führen wir Schwefelquecksilber an, das schwarz oder scharlachroth, Schwefelantimon, das grau oder orangeroth gefärbt ist.

Man nennt diese Zustände der Körper, in denen sie ganz verschiedene Eigenschaften und Wirkungen zeigen, allotropische. Im Allgemeinen bilden sich allotropische Zustände bei verschiedenen Temperaturen und der Uebergang eines Zustandes in einen anderen ist von Wärme-Entwicklung oder -Absorption begleitet.

§ 39. **Isomerie.** Allotrope Modificationen der Körper können meistens leicht in einander übergeführt werden. Wir kennen aber auch eine grosse Menge wesentlich verschiedener, zusammengesetzter Körper, welche dieselbe procentische Zusammensetzung haben und die in den meisten Fällen nicht in einander übergeführt werden können. Solche Körper heissen isomer. Um die Erscheinung der Isomerie zu erklären, nimmt man an, dass die Atome der isomeren Körper in ihren Molecülen eine verschiedene Stellung haben.

Man unterscheidet metamere und polymere Körper. Metamer nennt man solche Verbindungen, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung gleiches Moleculargewicht (Dampfdichte) haben. So haben ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl dieselbe procentische Zusammensetzung und gleiche Volume beider Verbindungen enthalten gleich viele Atome. Die Zusammensetzung beider wird durch die empyrische Formel

$$C_3H_6O_2$$

ausgedrückt. Man nimmt an, dass beide Körper in ihrer inneren Constitution von einander abweichen; dass der eine die Atomgruppen Aethyl $(C_2H_5)'$ und Formyl $(CHO)'$, der andere die Atomgruppen Methyl $(CH_3)'$ und Acetyl $(C_2H_3O)'$ enthält, wie es ihre rationellen Formeln ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CHO \end{matrix}\right\}O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O$$

Ameisensaures Aethyl. Essigsaures Methyl.

Polymer heissen solche Verbindungen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung ein verschiedenes Moleculargewicht haben. Beispiele von polymeren Körpern sind die Kohlenwasserstoffe

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aethylen | $C_2H_4$ | = | 2 vol. |
| Propylen | $C_3H_6$ | = | 2 vol. |
| Butylen | $C_4H_8$ | = | 2 vol. |
| Amylen | $C_5H_{10}$ | = | 2 vol. |
| ⋮ | ⋮ | | ⋮ |
| Cetylen | $C_{16}H_{32}$ | = | 2 vol. |

In allen diesen Verbindungen ist das Verhältniss von Wasserstoff und Kohlenstoff dasselbe; aber die in einem Molecül, d. h. in je zwei Volumen Dampf enthaltenen Mengen dieser beiden Elemente sind sehr verschieden, indem sie in regelmässiger Reihenfolge zunehmen. Im Aethylen können wir desshalb nicht weniger als den vierten Theil Wasserstoff substituiren; im Amylen aber schon den zehnten.

§ 40. **Eintheilung der Chemie.** Die Chemie wird eingetheilt in die reine (theoretische) und in die angewandte. Letztere zerfällt je nach ihrer Anwendung auf Agricultur, Physiologie, Pharmacie, Medicin, Technik in Agriculturchemie, physiologische, pharmaceutische, medicinische und technische Chemie u. s. w.

Die Chemie wird ferner in unorganische und organische eingetheilt. Die unorganische oder anorganische Chemie, auch Mineralchemie genannt, behandelt die Elemente und die im Mineralreiche sich findenden Verbindungen sowie von den künstlich dargestellten Verbindungen diejenigen, welche den Mineralverbindungen ähnlich sind.

Die organische Chemie betrachtet hingegen alle Verbindungen, welche durch Verrichtungen des pflanzlichen oder thierischen Organismus entstanden sind, und von den künstlich auf chemischem Wege dargestellten Verbindungen diejenigen, welche in ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten mit den organischen Körpern übereinstimmen. Während in dem Mineralreiche sich nur wenige Kohlenstoffverbindungen finden, enthalten alle organischen Verbindungen das Element Kohlenstoff, wesshalb man die organische Chemie auch als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet. Alle organischen Körper zerfallen, wenn sie beim Abschluss der Luft stark erhitzt werden, in einfachere Verbindungen, vielfach unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohlenstoff (sie werden verkohlt); bei Luftzutritt können sie vollständig ohne Rückstand verbrannt werden; bei gewöhnlicher Temperatur, bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit, unterliegen sie gewöhnlich Veränderungen, die man mit dem Namen Fäulniss, Verwesung belegt.

Eine scharfe Grenze zwischen unorganischer und organischer Chemie existirt nicht, daher es kommt, dass gewisse Körper, wie z. B. die Cyanverbindungen, das Sumpfgas, das Aethylen etc. von einigen Chemikern dem Gebiete der unorganischen Chemie, von andern dem der organischen einverleibt werden.

---

# Unorganische Chemie.

## I. Die Nichtmetalle.

### § 41. Wasserstoffgruppe.

### Wasserstoff. Hydrogenium. H.

A. G.*) = 1; V. G.**) = 1.

I. Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Nichtmetallen. Seine wichtigste Verbindung ist das Wasser, welches von ihm 11 Gewichtsprocente enthält, ferner bildet er einen wesentlichen Bestandtheil der meisten Pflanzen- und Thierstoffe.

II. Darstellung. Zur Darstellung des H wendet man als Wasserstoff gebende Materialien Wasser und verdünnte Schwefelsäure (oder Chlorwasserstoffsäure) an. Die Methoden sind folgende:

1) Durch Zersetzung des Wassers:

a. Mittelst des galvanischen Stromes (vergl. § 9).

b. Mittelst Natrium. Dieses Metall zerlegt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, letzteres unter Bildung eines Hydroxydes und Entwickelung von H:

$$\underset{\text{Natrium.}}{Na} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd.}}{NaOH} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H.}$$

Das gebildete Hydroxyd löst sich in dem unzersetzt bleibenden Theil des Wassers auf.

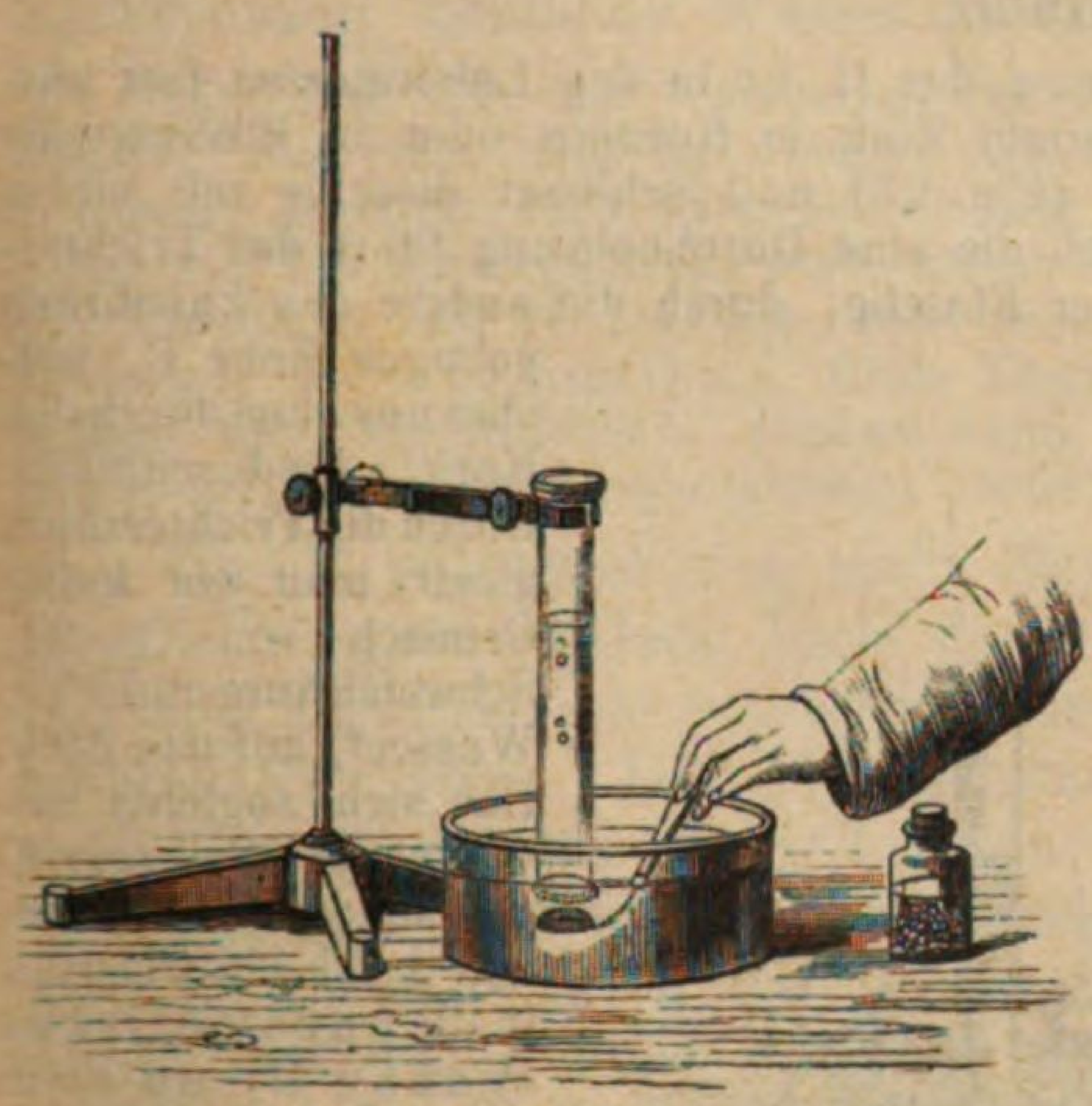
Um den Versuch auszuführen, füllt man einen Glascylinder (Figur 20) mit Wasser, bedeckt die Mündung desselben mit einer Glasplatte und stürzt ihn in einem mit Wasser gefüllten Gefässe (Wasserwanne) um. Der Cylinder

*) A. G. = Atomgewicht.

**) Das V. G. = Volumgewicht, wird bei jedem Element für jenen Aggregatzustand angegeben, in welchem dasselbe sich bei gewöhnlicher Temperatur befindet.

wird alsdann mittelst eines geeigneten Halters in der Weise befestigt, dass sich die Mündung unter dem Spiegel des Wassers befindet, ohne den Boden der Wanne zu berühren; die Wassersäule wird natürlich durch den Luftdruck in dem Cylinder schwebend erhalten. Nunmehr wirft man ein Stückchen Natrium auf das Wasser, fängt dasselbe mittelst eines löffelförmig gebogenen Drahtnetzes, das an einem Holzstiele befestigt ist, auf und führt es im Wasser unter die Mündung des umgestürzten Cylinders. Das Natrium verschwindet allmählig, während sich farblose Gasblasen entwickeln, welche das Wasser verdrängend, in dem Cylinder aufsteigen. Man schiebt nun eine Glasplatte unter die Mündung des Cylinders, hebt denselben aus der Wanne heraus und dreht ihn um. Hebt man die Glasplatte ab und nähert sofort eine Kerzenflamme, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit leckender, wenig leuchtender Flamme. Dieses Gas ist H.

Fig. 20.



c. Mittelst Eisen. Wie das Natrium bei gewöhnlicher Temperatur, so wirken einige andere Metalle in der Rothgluth zersetzend auf das Wasser ein. Zu ihnen gehört namentlich das Eisen. Macht man in einem Porzellanrohr oder Eisenrohr (Flintenlauf) Eisendraht glühend und leitet darüber einen Strom Wasserdampf, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Eisen zu Eisentetroxyd und statt des Wasserdampfes entweicht am Ende des Rohres H:

$$\underset{\text{Eisen}}{3Fe} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Eisentetroxyd}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{8H}$$

2) Aus Schwefelsäure (oder Chlorwasserstoffsäure) mittelst Zink (oder Eisen). Viele Metalle, zu denen auch Zink und Eisen gehören, zersetzen die Schwefelsäure, wenn diese mit Wasser verdünnt ist, unter Bildung eines Sulfates und Abscheidung von H:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2H.}$$

Wendet man statt Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure an, so ist der Prozess folgender:

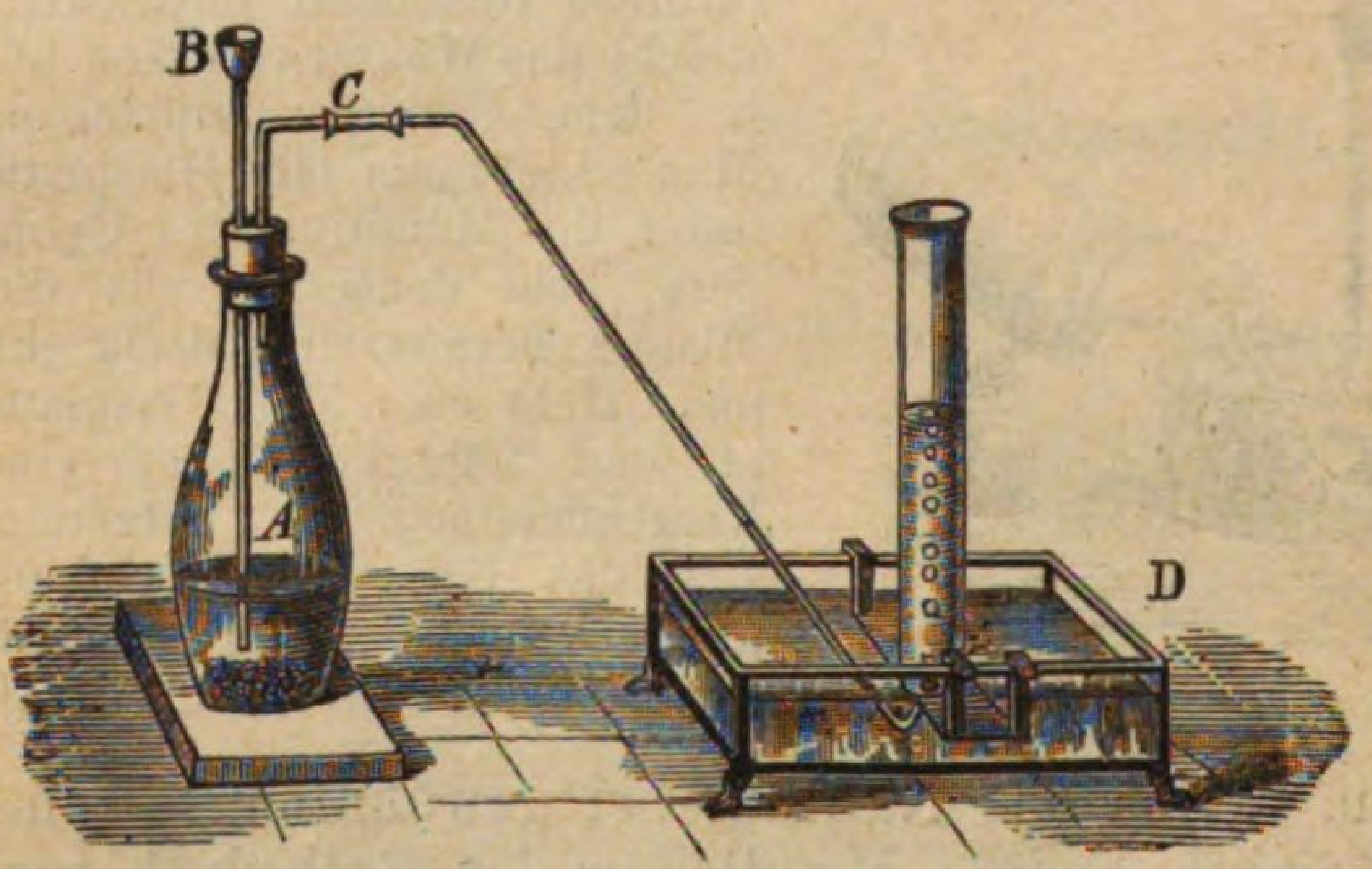
$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Zinkchlorid}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2H.}$$

Der Zusatz von Wasser ist nöthig, weil sich bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure (Chlorwasserstoffsäure) das Zink sogleich mit einer für die Säure undurchdringlichen Schicht von

Zinksulfat (Zinkchlorid) überziehen würde; das zugesetzte Wasser löst das entstandene Zinksulfat (Zinkchlorid) auf. Wenn das Zink nicht vollkommen rein ist, besitzt der sich abscheidende H einen unangenehmen Geruch, der von einer geringen Menge dem H beigemengter fremder Gase herrührt.

Diese Methode zur Darstellung des H ist in den Laboratorien fast ausschliesslich im Gebrauch. Man bringt Zink in Körnern oder in Blechstreifen in die Gasentwicklungsflasche A (Fig. 21) und schliesst dieselbe mit einem doppelt durchbohrten Kork. Durch die eine Durchbohrung führt das Trichterrohr B bis fast auf den Boden der Flasche, durch die andere das knieförmig gebogne Rohr C, welches nur eben durch den Kork hindurchreicht. Durch die Trichterröhre giesst man ein kaltes Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser*) auf das Zink. Das sich sogleich entwickelnde Wasserstoffgas leitet man entweder durch ein Glasrohr in die **pneumatische Wanne** D, wo es in der vorher beschriebenen Weise in mit Wasser abgesperrten Cylindern aufgefangen wird oder man leitet es in eigene Gasbehälter (Gasometer). Das Wasserstoffgas darf nicht eher aufgefangen, nicht eher verwendet werden, als bis alle Luft aus der Gasentwicklungsflasche ausgetrieben ist, da das zuerst entweichende Gemenge von H und Luft beim Anzünden explodirt. Von der Reinheit kann man sich leicht überzeugen, indem man ein Reagensglas mit Gas füllt und dasselbe mit der Oeffnung abwärts einer Flamme nähert; so lange das Gas noch mit Luft gemischt ist, findet eine schwache Explosion statt. Dasselbe brennt aber ruhig, sobald alle Luft verdrängt ist. **Es ist jederzeit Vorsicht zu beobachten, wenn man mit H experimentirt.**

Fig. 21.




III. **Eigenschaften und Anwendung.** Der H ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, permanentes Gas. Er ist der leichteste aller Körper, sein V. G. auf atm. Luft = 1 bezogen ist 0,0692; er ist also $14\frac{1}{2}$mal leichter als die Luft, entweicht daher schnell aus Gefässen mit nach oben gekehrter Oeffnung und kann wegen seiner Leichtigkeit zum Füllen der Luftballons angewendet werden.**) Er unterhält weder das Athmen noch

---

*) Beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure darf man nie das Wasser in die Schwefelsäure giessen, sondern man muss stets unter Umrühren die Schwefelsäure in einem dünnen Strahl in das Wasser einfliessen lassen.

**) Seiner Billigkeit wegen benutzt man heutzutage das etwa 9mal schwerere Leuchtgas zum Füllen von Luftballons. Zu kleinen Versuchen wendet man entweder Seifenblasen oder Blasen einer Mischung von 3 Vol. einer Seifenlösuug (1 in 40 Th. Wasser) auf 2 Vol. Glycerin, oder kleine Luftballons von Goldschlägerhäutchen oder Collodium an.

das Brennen, ist aber selbst brennbar. Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt unter Entwicklung vieler Wärme und wenig Licht zu Wasser. Daher der Name Hydrogen (von ὕδωϱ, Wasser und γεννᾶειν erzeugen). Werden kalte Gegenstände in die Nähe der Flamme gebracht, so schlägt sich auf diesen das durch die Verbrennung gebildete Wasser nieder.

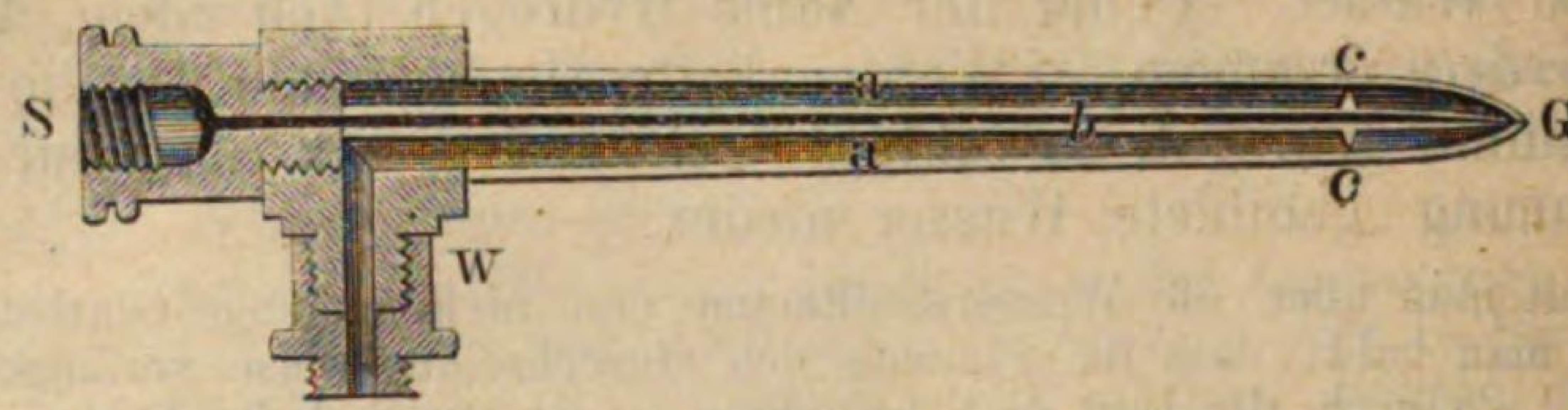
Hält man über die Wasserstoffflamme eine nicht zu enge Glasröhre, so bemerkt man bald, dass die Flamme sich abwechselungsweise verlängert und verkürzt, wodurch die Luft in Schwingung versetzt und dadurch ein ununterbrochener Ton hervorgebracht wird, dessen Höhe, je nach der Höhe und Weite der Glasröhre und je nachdem man dieselbe tiefer oder höher hält, variirt. (Chemische Harmonika.) Diese Erscheinung ist jedoch der Wasserstoffflamme nicht eigenthümlich, sondern kann durch jede andere Flamme unter gewissen Bedingungen hervorgerufen werden.

Der H entzündet sich nicht blos durch brennende oder glimmende Körper, sondern auch durch einige Metalle in fein vertheiltem Zustande, als vorzüglich durch Platinschwamm (d. i. feinzertheiltes Platin). Der Platinschwamm hat die Eigenschaft, eine grosse Menge Sauerstoff der Luft zu entziehen und in seinen Poren zu verdichten; leitet man auf denselben einen Strom Wasserstoffgas, so verbindet sich der H mit dem Sauerstoff zu Wasser und diese Verbindung geht unter so grosser Wärmeentwicklung vor sich, dass das Platin in's Glühen kommt und das darauf geleitete Wasserstoffgas sich entzündet. Auf den eben beschriebenen Vorgang gründet sich das Döbbereiner'sche Wasserstoff- oder Platinfeuerzeug (vergl. Contactwirkungen S. 39).

Ein Gemenge von 2 Vol. H mit 5 Vol. Luft, oder besser mit 1 Vol. Sauerstoff bildet das Knallgas oder die Knallluft, welche beim Annähern an einen brennenden Körper mit der grössten Heftigkeit unter Lichtentwicklung explodirt, wobei sich Wasser bildet. Die dabei stattfindende Wärmeentwicklung ist sehr bedeutend. Strömt in das brennende Wasserstoffgas jene Menge Sauerstoffgas (auf 2 Vol. Wasserstoff = 1 Vol. Sauerstoff), die zur Wasserbildung erforderlich ist, so erzielt man die höchste Temperatur, die überhaupt auf chemischen Wege erzeugt werden kann; ein solches Gebläse (Knallgasgebläse, Hydrooxygengasgebläse) findet zum Schmelzen und Löthen von Platin, Gold, Kupfer u. dergl., ferner zur Herstellung des Siderallichtes oder Drummond's Kalklichtes, welches zur Erhellung grösserer Strecken, besonders auf Leuchtthürmen verwandt wird, Anwendung.

Wegen der grossen Gefahr einer Explosion darf man bei den Knallgasgebläsen das Gasgemenge nicht aus einem gemeinschaftlichen Behälter ausströmen lassen, sondern muss die einzelnen Gase aus verschiedenen getrennten Gasbehältern in eine Ausströmungsröhre leiten, in der sie sich erst nahe an der Mündung derselben mit einander vermischen. Dieses geschieht zweckmässig mit Hilfe des Maugham'schen Ansatzrohres Fig. 22. Die beiden concentrischen Röhren a und b werden mittelst der bei S befindlichen Schraube an ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gasometer befestigt und die seit-

Fig. 22.




liche Oeffnung des Ansatzrohres bei W mittelst eines Kautschuk-Schlauches mit einem mit H gefüllten Gasometer verbunden. Man lässt zuerst H einströmen, zündet diesen nach einiger Zeit an der Mündung des Ansatzrohres bei G an und leitet hierauf durch Regulirung des Hahnes aus dem Sauerstoffgasometer soviel Sauerstoff zu, dass die Anfangs grosse Wasserstoffflamme möglichst klein wird. Bei c c ist an dem inneren Canale ein Ring angebracht, der verhütet, dass das vorn ausströmende Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet.

In Wasser ist H nur in sehr geringer Menge löslich.

Der H zeigt die grösste Affinität zu den Elementen Chlor und Sauerstoff, mit denen er sich direct unter Lichtentwicklung zu verbinden vermag. Mit Ausnahme des Bors lässt er sich mit den übrigen Nichtmetallen auf indirectem Wege verbinden. Mit den Metallen lässt er sich nur ausnahmsweise vereinigen.

Wird bei der Electrolyse des Wassers (§ 9) Palladium als negativer Pol eingetaucht, so nimmt dieses Metall sein 900faches Vol. H auf, welchen es bei gewöhnlicher Temperatur, auch nicht in den luftleeren Raum abgibt, sohin mit einer gewissen Kraft zurückhält, ohne seine metallischen Eigenschaften einzubüssen, wohl aber um dadurch in Leitungsfähigkeit für Electricität, magnetischem Verhalten, Volumgewicht, und auch in gewissen chemischen Eigenschaften nicht unwesentlich modificirt zu werden. Die Vermuthung, dass der H der Dampf eines höchst flüchtigen Metalls sein möchte, hat durch diese von Graham entdeckte Thatsache an Wahrscheinlichkeit gewonnen.

IV. Entdeckung. Schon im 16. Jahrhundert kannte Paracelsus den H unter dem Namen brennbare Luft, die sich entwickelte, wenn gewisse Metalle mit verdünnten Säuren zusammengebracht wurden, aber Cavendish, ein englischer Naturforscher, lehrte 1781 zuerst seine Haupteigenschaften kennen. Um dieselbe Zeit lehrte Lavoisier das Wasser in seine beiden Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, scheiden.

---

Um die Volumina verschiedener Gase vergleichen zu können, muss man dieselben für denselben Druck und dieselbe Temperatur berechnen. Man ist übereingekommen, als Normaltemperatur 0° C. und als Normaldruck den Druck des Barometerstandes von 760 Millimeter, d. h. den Druck einer Quecksilbersäule von 760$^{mm}$ anzunehmen.

Will man das Litergewicht eines einfachen oder zusammengesetzten Gases berechnen, so hat man sich zu erinnern, dass die Volumgewichte der Körper die Gewichte gleicher Volumina sind und dass der H, als der leichteste aller Körper, als Massstab für das Volumgewicht der Gase angenommen wurde.

Wiegt 1 Vol. Wasserstoff = 1, so wiegt 1 Vol. Sauerstoff = 16, 1 Vol. Stickstoff = 14 u. s. w. Da nun 1 Liter H = 0,0896 g bei 0° und 760 mm Druck wiegt, so hat man nur dieses Gewicht mit dem Vol.-Gew. des entsprechenden Gases zu multipliciren, um das Litergewicht desselben zu erhalten. Es wiegt demnach unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Druckes

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Liter | Sauerstoff | 16 | × 0,0896 | = 1,434 g |
| 1 „ | Stickstoff | 14 | × 0,0896 | = 1,254 g |
| 1 „ | Wasserdampf | 9 | × 0,0896 | = 0,806 g |
| 1 „ | Ammoniak | 8,5 | × 0,0896 | = 0,762 g |
| 1 „ | Luft | 14,43 | × 0,0896 | = 1,293 g |

In Fällen, in welchen keine grosse Genauigkeit erforderlich ist, kann man beim Multipliciren etwas Mühe sparen, wenn man für das Wasserstofflitergewicht den Annäherungswerth 0,09 statt 0,0896 annimmt.

Beim Messen der Gase hat man die Temperatur, den Druck unter dem das Gas sich befindet, und den Feuchtigkeitsgrad zu berücksichtigen.

Nach § 17 beträgt bei jedem Gase die Zunahme des Volums bei der Temperaturerhöhung von 1° C. $\frac{1}{273}$ = 0,003665 des Rauminhaltes bei 0°.

Nimmt also ein Gas bei 0° C. 273 Raumtheile ein
so nimmt es bei 1° C. 274 „ „
bei 2° C. 275 „ „
bei 3° C. 276 „ „
und bei n° C. 273 + n Raumtheile ein

Will man nun wissen, welchen Raum 100 ccm Wasserstoff gemessen bei 0° einnehmen, wenn die Temperatur auf 20° steigt, so hat man sich zu erinnern, dass 273 Raumtheile bei 0° zu 273 + 20 = 293 Raumtheilen bei 20° werden, also 100 ccm bei 0° werden bei 20° = $\frac{100 \cdot 293}{273}$ = 107,32. Wünscht man dagegen zu finden, welches Volumen ein Gas bei 0° einnimmt, das bei 20° 100 ccm einnahm, so hat man sich zu erinnern, dass, wenn ein Gas von 20° auf 0° abgekühlt wird, das Volumen sich im Verhältniss von 293 : 273 verkleinert oder 100 ccm bei 20° werden bei 0° = $\frac{100 \times 273}{293}$ = 93,17. Hat man das Volum eines Gases bei 20° gemessen und will wissen, was es bei 50° ist, so hat man das Volum mit $\frac{273 + 50}{273 + 20} = \frac{323}{293}$ zu multipliciren.

Nach § 12 verhält sich das Volumen der Gase umgekehrt wie der Druck, dem sie ausgesetzt sind. Hat man also 1 Volum eines Gases und vermindert den Druck, dem es ausgesetzt ist, auf die Hälfte, so wird es sich zu 2 Volumen, ist der Druck nur $^1/_3$, so wird es sich zu 3 Volumen ausdehnen; wird dagegen der Druck verdoppelt, so wird es nur halb so viel Raum einnehmen, bei dreifachem Druck nur $^1/_3$ u. s. w.

100$^{ccm}$ Wasserstoff bei einem Barometerstand von 770$^{mm}$ gemessen, werden bei 760$^{mm}$ (Normaldruck) jedenfalls mehr einnehmen, da der Druck von 760$^{mm}$ kleiner ist, als der von 770$^{mm}$ und zwar $\frac{770 \,.\, 100}{760} = 101{,}31^{ccm}$.

100$^{ccm}$ Wasserstoff bei einem Barometerstand von 750$^{mm}$ gemessen, werden dagegen bei 760$^{mm}$ weniger einnehmen, da der Druck von 760$^{mm}$ grösser ist, als der von 750$^{mm}$ und zwar $\frac{750 \,.\, 100}{760} = 98{,}40^{ccm}$.

Ist das Gas feucht, so erhält man den wahren Druck, unter welchem sich dasselbe befindet, durch Abzug der Tension des Wasserdampfes (Seite 112) von dem scheinbaren Drucke.

Gesetzt, es würde die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, wie viel Raum 100$^{ccm}$ Wasserstoff über Wasser bei 15$^0$ und 755$^{mm}$ Barometerstand einnehmen, wenn das Gas getrocknet und auf Normaldruck und Normaltemperatur gebracht wird? 100$^{ccm}$ bei 15$^0$ und 755$^{mm}$ feucht gemessen, werden getrocknet und auf 0$^0$ und 760$^0$ gebracht den Raum von 92,30$^{ccm}$ einnehmen, denn:

$$\frac{100 \,.\, (755 - 12{,}7) \,.\, 273}{760 \,.\, (273 + 15)} = 92{,}30.$$

## § 42. Chlorgruppe oder Gruppe der Halogene

(Einwerthige Nichtmetalle.)

### Chlor. Cl.

A. G. = 35,5; V. G. = 35,5.

I. Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur niemals in freiem Zustande, dagegen in Verbindung mit Metallen, hauptsächlich mit Natrium als Kochsalz (Natriumchlorid) in grossen Massen und höchst verbreitet. Alles Erdreich, die Quell- und Flusswässer enthalten etwas Cl in Form von Chlormetallen.

II. Darstellung. Man bereitet das Cl durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) auf Mangansuperoxyd (Braunstein) bei gelinder Wärme. Die hiebei vor sich gehende Reaction hat zwei Phasen:

Das Mangansuperoxyd löst sich zunächst in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure auf und es entsteht neben Wasser ein Manganchlorid von der Formel $MnCl_4$:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{4HCl} = \underset{\text{Mangantetrachlorid.}}{MnCl_4} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

Durch Einwirkung der Hitze zerfällt die Verbindung $MnCl_4$ in Manganbichlorid und freies Chlor:

$$\underset{\text{Mangantetrachlorid.}}{MnCl_4} = \underset{\text{Manganbichlorid}}{Mn''Cl_2} + \underset{\text{Chlor.}}{2Cl}$$

Nimmt man Mangansuperoxyd, Salzsäure und Schwefelsäure, so erhält man die ganze Menge des in der Salzsäure enthaltenen Chlors und es bleibt Mangansulfat zurück:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$
$$= \underset{\text{Magansulfat}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlor.}}{Cl_2}$$

Statt der Chlorwasserstoffsäure wendet man häufig eine Mischung von 2 Th. Kochsalz, 2 Th. Mangansuperoxyd und 5 Th. Schwefelsäure, die mit $2^1/_2$ Th. Wasser verdünnt worden ist, an. Diese Mischung entwickelt reichlich Chlorwasserstoffsäure, welche dann mit Mangansuperoxyd und freier Schwefelsäure zusammenkommt; es wiederholt sich der vorstehende Vorgang, es bildet sich Mangansulfat und Wasser und die Gesammtmenge des Chlors entweicht gasförmig, denn:

$$\underset{\text{Natriumchlorid}}{2NaCl} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4}$$
$$= \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Mangansulfat}}{Mn''SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlor.}}{2Cl}$$

Die letztere Bereitungsweise ist insofern vortheilhafter, weil dabei die Chlorentwicklung gleichmässiger vor sich geht, als wie bei der Bereitungsweise mittelst Chlorwasserstoffsäure.

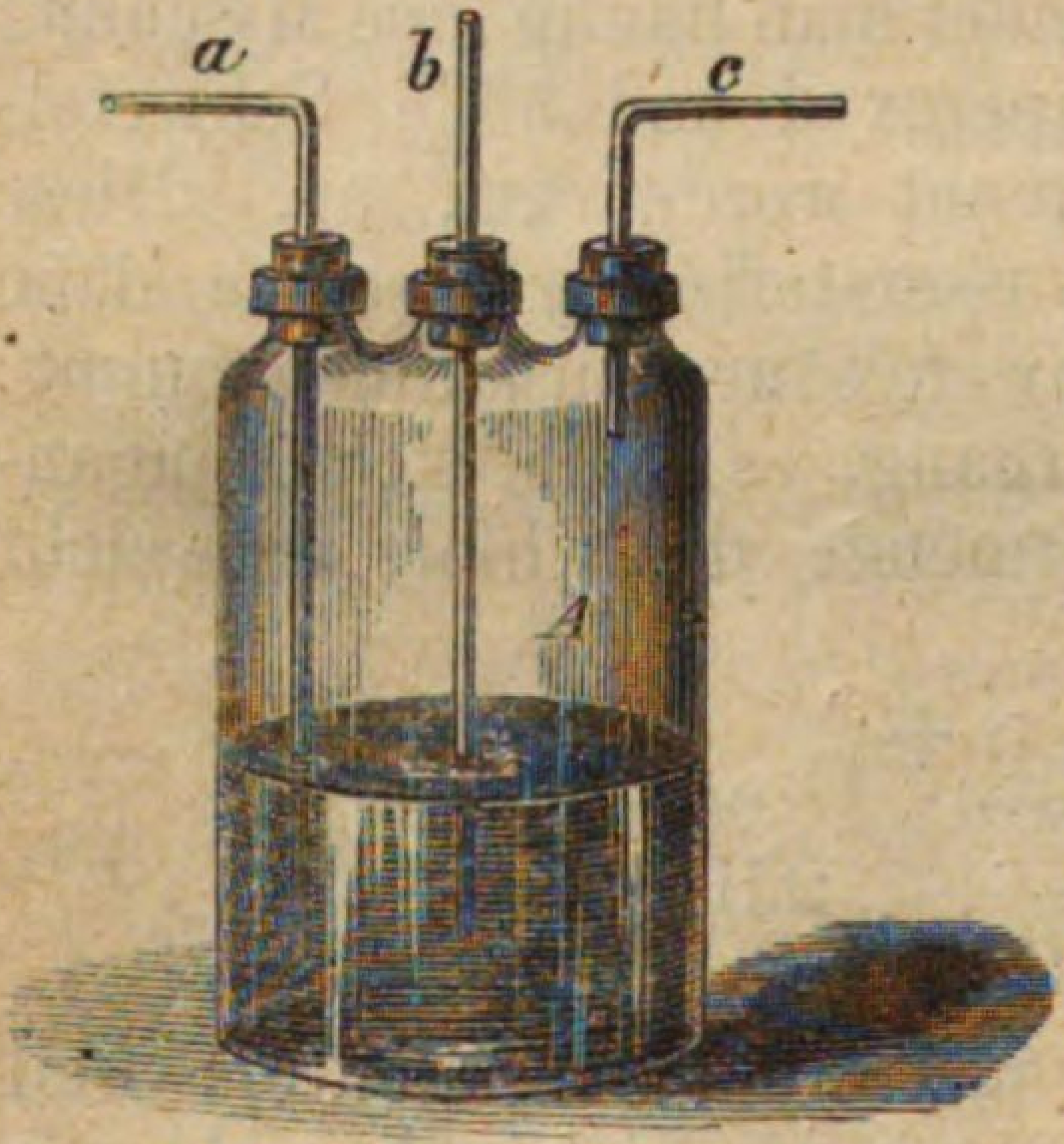
Da das Cl vom Wasser absorbirt wird und sich mit Quecksilber verbindet, so fängt man es in der Weise auf, dass man das Gas rasch entwickelt und die Entwicklungsröhre bis oben an den Boden des Aufsammlungsgefässes gehen lässt, oder indem man warmes Wasser verwendet. Weil es specifisch schwerer ist, als die atmosphärische Luft, so kann man es auch in leeren Glasgefässen auffangen, wenn man das Gasleitungsrohr bis auf den Boden des Gefässes führt.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Cl hat seinen Namen von seiner Farbe bekommen (von χλωρός, grüngelb). Es ist ein grüngelbes Gas von unangenehmem, brennendem Geschmack und durchdringendem, erstickendem Geruch, welches auf $^1/_4$ seines Volums zusammengedrückt, oder einer Temperatur von $-40°$ ausgesetzt, in eine gelbe Flüssigkeit übergeht, die schwerer als Wasser und mit diesem nicht mischbar ist; im festen Zustande ist es

niemals dargestellt worden. Es ist selbst nicht brennbar und unterhält das Brennen anderer Körper nur unvollständig. Eine Kerze brennt im Chlorgas mit stark russender Flamme, die bei Luftzutritt erlischt. Das Cl verbindet sich mit dem H und Kohlenstoff wird ausgeschieden. In geringer Menge eingeathmet bringt es Husten und Beklemmung hervor, welche Symptome mit Kopfweh verbunden gerne in Schnupfen übergehen; in grösserer Menge eingeathmet wirkt es tödtlich.*) Sein V. G. auf Luft = 1 bezogen ist = 2,44; es ist also beinahe $2^1/_2$mal schwerer als die Luft. Das Cl ist im Wasser löslich; der Absorptionscoëfficient ist bei 15° 2,4.

Um eine gesättigte Lösung des Gases zu erhalten, bedient man sich einer unter dem Namen des Woulff'schen Apparates bekannten Vorrichtung, die man überhaupt überall da anwendet, wo es sich darum handelt, die Lösung eines beliebigen Gases in einer Flüssigkeit herzustellen. Er besteht aus einer Reihe von Flaschen mit drei Oeffnungen. Die Construktion einer solchen Woulff'schen Flasche zeigt Fig. 23. Die drei Hälse der Flasche A sind mit durchbohrten Korken verschlossen, durch welche 3 Glasröhren gehen. Die Glasröhre a ist rechtwinklig gebogen und reicht bis in das Wasser, welches die Flasche zur Hälfte erfüllt. Das rechtwinklig gebogene Rohr c mündet eben unterhalb des Korkes. Das Rohr b ist nicht gebogen und reicht bis in das Wasser. Das Gas wird durch a eingeleitet, vom Wasser absorbirt und das nicht absorbirte Gas entweicht durch c in eine zweite, dritte u. s. w. Flasche von gleicher Construktion. Das Rohr b dient als Sicherheitsrohr. Wenn sich nämlich in der Flasche A durch zu rasche Absorption der Druck vermindert, so würde durch das Rohr a der folgenden Flasche die Flüssigkeit zurücksteigen. Statt dessen dringt aber durch das Rohr b Luft ein und gleicht den Druck aus.

Fig. 23.




Eine Auflösung von Cl in Wasser nennt man Chlorwasser, Aqua chlorata. Dasselbe ist von herbem Geschmack und zeigt alle Eigenschaften des gasförmigen Cl. Wird gesättigtes Chlorwasser bis zu 0° abgekühlt, so entsteht ein krystallinisches Hydrat von der Zusammensetzung $Cl_2 . 10H_2O$; diese Krystalle zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlor und Wasser. Chlorwasser muss im dunkeln Raume oder in Flaschen von schwarzem Glase aufbewahrt werden, da am Lichte das Cl das Wasser zersetzt, indem es sich mit dessen H verbindet und Sauerstoff frei macht:

*) Vor den Wirkungen des Chlorgases kann man sich schützen, indem man mehrfach zusammengelegte, mit Alkohol befeuchtete, und dann gelinde ausgedrückte Leinwand, auch wohl auf diese Weise behandelten Badeschwamm, vor Mund und Nase bindet. Um unangenehmen Chlorgeruch aus einem Zimmer zu entfernen, bedient man sich am besten der Ammoniakflüssigkeit, die man auf den Boden des Zimmers aussprengt. Chlorgas wird von der Ammoniakflüssigkeit in grosser Menge chemisch absorbirt.

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Man wendet daher Cl auch als ein indirectes Oxydationsmittel, d. h. als Mittel an, andere Körper mit Sauerstoff zu verbinden. Cl hat die Eigenschaft bei Gegenwart von Wasser, Pflanzenfarbstoffe zu bleichen und Riech- und Ansteckungsstoffe zu zerstören. Die Ursache dieser Wirkung beruht auf dem grossen Vereinigungsstreben des Cl zum H. Die Farb-, Riech- und Ansteckungsstoffe bestehen aus Kohlenstoff und H, oder aus Kohlenstoff, H und Sauerstoff. Cl entzieht nun denselben den H oder es zersetzt das vorhandene Wasser, in Folge dessen Sauerstoff frei wird, welcher alsdann im Status nascendi eine hohe Verwandtschaftskraft besitzt und sich mit dem Kohlenstoff der genannten Körper zu Kohlensäureanhydrid, mit dem H zu Wasser verbindet; in beiden Fällen werden dieselben zerstört und die Farbstoffe bilden dann gewöhnlich farblose, die Riechstoffe geruchlose Verbindungen. Das Cl wird deshalb, namentlich in Verbindung mit Kalk, als Chlorkalk zum Bleichen der Zeuge und des Papiers, sowie zur Desinfection, d. h. zur Zerstörung von Riech- und Ansteckungsstoffen, den sogenannten Miasmen und Contagien, angewendet.

Giesst man z. B. zu Tinte oder Lakmuslösung Chlorwasser, so verlieren beide Flüssigkeiten ihre Farben. Bringt man faulendes Fleisch, faulende Rüben etc. in ein Glas, schüttet etwas Wasser darauf und leitet Cl hinein, so verschwindet der üble Geruch dieser Stoffe. Leitet man Chlorgas in Eau de Cologne oder in ein ätherisches Oel, so werden auch diese Riechstoffe zerstört.

Will man von der desinficirenden Wirkung des Cl in bewohnten Räumen Anwendung machen, so entwickelt man das Cl in der Weise, dass man Chlorkalk in einer Schale aufstellt und demselben von Zeit zu Zeit einige Tropfen Essig- oder Schwefelsäure zusetzt, oder man bedient sich einer Chlorkalklösung, die sich beliebig lange aufbewahren lässt und in vielen Fällen statt des Chlorwassers angewendet werden kann.

IV. Verbindungen. Das Cl verbindet sich mit allen andern Grundstoffen meist direkt und häufig unter Feuererscheinung. Streut man z. B. gepulvertes Antimon in einen mit Chlorgas gefüllten hohen Cylinder, so vereinigt sich dasselbe direkt unter lebhafter Lichterscheinung mit Cl. Mit Ausnahme der Verbindungen des Cl mit den Elementen der Sauerstoffgruppe nennt man die Chlorverbindungen im Allgemeinen Chloride. Ueber die Nomenclatur verschiedener Chlorverbindungen eines und desselben Körpers ist bereits in der Einleitung (§ 34) das Nöthige erwähnt worden.

Die Chloride werden gewöhnlich nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

1) Durch direkte Einwirkung von Cl wie bei den Chloriden von Phosphor, Schwefel, Arsen und vielen Metallen.

2) Durch Ueberleiten eines Chlorstroms über die Oxyde, wodurch der Sauerstoff ausgetrieben wird. Diese Reaction tritt zuweilen wie beim Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, meist aber erst bei erhöhter Temperatur ein.

$$\underset{\text{Kobaltoxyd}}{CoO} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Kobaltchlorür}}{Co''Cl_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Dieser zwei Methoden bedient man sich gewöhnlich zur Darstellung wasserfreier Chloride.

3) Viele Chloride werden durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Metalle, Oxyde, Hydroxyde, Sulfide oder Carbonate dargestellt, wobei dann entweder H, Wasser, Schwefelwasserstoff oder Kohlensäureanhydrid nebenbei entstehen, z. B.:

a) $$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Zinkchlorid}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2H}$$

b) $$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Kupferchlorid}}{CuCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

c) $$\underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe^{VI}(OH)'_6} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6HCl} = \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^{VI}Cl_6} + \underset{\text{Wasser.}}{6H_2O}$$

d) $$\underset{\text{Antimontrisulfid}}{Sb'''_2S_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6HCl} = \underset{\text{Antimontrichlorid}}{2Sb'''Cl_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3H_2S}$$

e) $$\underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

Diese Methode wird häufig zur Darstellung wasserhaltiger Chloride angewendet.

4) Durch Einwirkung der Chloride von solchen Elementen, die zum Cl geringe Verwandtschaft haben:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{3HgCl_2} + \underset{\text{Antimon}}{2Sb} = \underset{\text{Antimontrichlorid}}{2Sb'''Cl_3} + \underset{\text{Quecksilber.}}{3Hg}$$

Diese Methode wird häufig benützt zur Darstellung von Chloriden zusammengesetzter Radicale; zur Chlorirung verwendet man in diesem Falle meist Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid:

a) $$\underset{\text{Essigsäure}}{3\left.\begin{matrix}H\\(C_2H_3O)'\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Phosphortrichlorid}}{P'''Cl_3} = \underset{\text{Acetylchlorid}}{3\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)'\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Phosphorige Säure.}}{H_3PO_3}$$

b) $$\underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\(C_2H_3O)'\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{PCl_5} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)'\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{PCl_3O}$$

Die Chloride der Nichtmetalle sind meist flüchtige, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten.

Die Metallchloride sind meistens fest, bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser nicht zersetzbar, und bis auf Silberchlorid und Quecksilberchlorür, die in Wasser gar nicht löslich sind, und Bleichlorid, welches sich in der Kälte kaum löst, alle in Wasser löslich. Alle Metallchloride, welche in der Hitze nicht zersetzt werden, sind schmelzbar und zwar leichter schmelzbar,

als die entsprechenden Metalle. Sie werden mit Ausnahme der Chloride der Metalle der Kalium- und Calciumgruppe durch H unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt; z. B.:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{Fe''Cl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{2HCl}$$

Die Chloride der electropositiven Metalle und des H verbinden sich häufig mit den Chloriden der electronegativen Metalle zu bestimmten krystallinischen Doppelsalzen (s. S. 71).

## Chlor und Wasserstoff.

Das Cl verbindet sich mit dem H in dem Verhältniss von Atom zu Atom zu Chlorwasserstoffgas oder **Chlorwasserstoffsäure:** HCl oder $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$. Sie ensteht durch unmittelbare Vereinigung gleicher Volumen Chlorgas und Wasserstoffgas. Die Vereinigung derselben erfolgt jedoch nicht im Dunkeln, sondern nur unter Mitwirkung des Lichtes. Im Tageslicht erfolgt die Verbindung langsam und ruhig, im Sonnenlicht plötzlich mit heftiger Explosion. Sie erfolgt gleichfalls durch einen brennenden Körper oder den electrischen Funken. Das Volumen der Gase bleibt dabei unverändert. Die Chlorwasserstoffsäure entsteht ferner, wie schon bei den Eigenschaften des Chlors erwähnt worden ist, bei der Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlicht oder bei der Zersetzung der Farb- und Riechstoffe.

Die Chlorwasserstoffsäure wird gewöhnlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz (Natriumchlorid) bereitet. Zuerst tritt eine heftige Entwicklung ein, die man später durch gelindes Erwärmen zu unterstützen hat.

$$\underset{\text{Natriumchlorid}}{2NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2HCl}$$

Der Chlorwasserstoff bildet ein farbloses Gas von starksaurem Geschmack und einem stechenden, angreifenden Geruch, welches durch starken Druck in den flüssigen, aber nicht in den festen Zustand übergeführt werden kann. Es ist nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen der Körper nicht.*) Sein V. G. beträgt 18,25 (nahe 5/4mal schwerer als Luft). Es bildet an der Luft weisse Nebel. In Wasser löst es sich in grosser Menge auf;**) dabei wird viel Wärme frei, wesshalb man das Wasser gut ab-

---

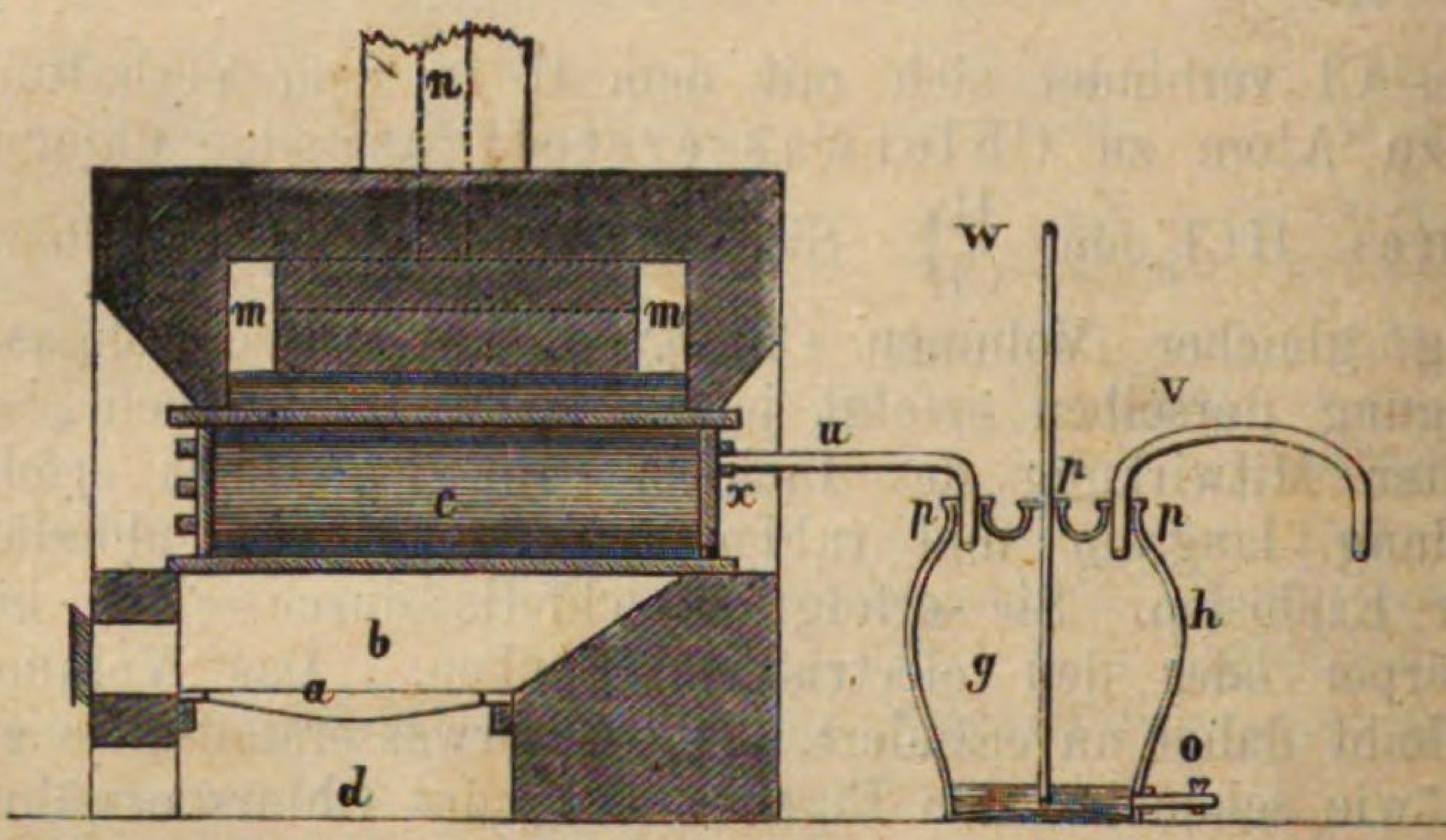
*) Will man Chlorwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande erhalten, so muss man sie über Quecksilber auffangen, weil sie von Wasser in zu grosser Menge absobirt wird. Um zu zeigen, dass das Chlorwasserstoffgas weder brennt, noch das Verbrennen unterhält, kann man es auch ähnlich wie das Chlorgas am Boden eines Cylinders austreten lassen, da das Gas schwerer ist als die Luft.

**) Fängt man das Gas über Quecksilber auf und lässt dann wenige Tropfen Wasser darin aufsteigen, so steigt das Quecksilber und füllt die Röhre vollständig an.

kühlen muss. Wasser bei mittlerer Temperatur (15°) löst 458 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas auf. Eine solche Auflösung bildet die gewöhnliche Chlorwasserstoffsäure, welche, weil sie aus Kochsalz (gewöhnlich Salz genannt) dargestellt wird, auch Salzsäure genannt wird.

Zur Darstellung der Salzsäure im Grossen wendet man den Apparat Fig. 24 an. c ist eine weite gusseiserne Retorte, deren je 2 über einer Feuerung a nebeneinander liegen, und die durch gusseiserne oder steinerne

Fig. 24.




Deckel x verschlossen sind. In den zuvor erhitzten Cylinder kommt das Kochsalz und hierzu wird durch einen gebogenen Bleitrichter Schwefelsäure gegeben. Um eine Einwirkung der Salzsäure auf den Cylinder zu verhindern, überzieht man denselben mit einer Thonschicht. Das entweichende Gas streicht durch Röhre u in die Steinzeugflasche g, die mit einer ganzen Reihe derartiger Flaschen communicirt, welche alle zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind.

Die Salzsäure hat eine um so grössere Dichtigkeit, je concentrirter sie ist. Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Säure besitzt ein V. G. = 1,19 (Wasser = 1) und enthält 38,4 % Chlorwasserstoff; beim Erhitzen verliert diese concentrirte Salzsäure fortwährend Chlorwasserstoffgas, bis der Siedepunkt 110° erreicht. Die bei dieser Temperatur überdestillirende verdünnte Säure hat ein V. G. = 1,1 und enthält 20 % Chlorwasserstoff. Aus diesem Verhalten erklärt es sich, dass Chlorwasserstoffgas sowie starke Salzsäure an feuchter Luft Nebel bilden (rauchen). Kommt nämlich Chlorwasserstoffgas oder der Dampf concentrirter Salzsäure mit Wasserdampf zusammen, so entsteht eine Verbindung, welche einen höhern Siedepunkt (110°) besitzt wie concentrirte Salzsäure und auch wie Wasser, es muss desshalb ein Theil dieser Verbindung aus dem luftförmigen in den flüssigen Aggregatzustand übergehen und sich zu sogenanntem Bläschendampf verdichten. Jede Salzsäure von mehr als 20 % Gehalt an Chlorwasserstoffgas bildet desshalb, wenn sie an feuchter Luft steht, Nebel.

Bei vermindertem Drucke wird eine bei einer niedereren Temperatur constant siedende Säure erhalten, bei stärkerem Drucke erhält man eine Säure von höherem Siedepunkte, deren Zusammensetzung je nach dem Siedepunkte wechselt, aber für jede bestimmte Temperatur eine bestimmte ist; es ist daher die Salzsäure nicht als eine Verbindung (Molecülverbindung) von Wasser und Chlorwasserstoff, sondern als eine Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser zu betrachten. Dasselbe Verhalten zeigen viele andere wässerige Säuren.

Die rohe Säure des Handels, oft ein Nebenprodukt grösserer technisch-chemischer Prozesse (siehe Soda), ist gelb gefärbt, chlor- und eisenhaltig. Reine Salzsäure ist eine farblose, stechend riechende, sehr sauerschmeckende, ätzend wirkende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Sie röthet Lakmus stark, ist überhaupt eine starke Säure und neutralisirt die stärksten Basen vollständig. Sie löst viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chloriden auf, z. B. Zink und Eisen.

Die Salzsäure ist sowohl für die Technik, als für das Laboratorium ein äusserst wichtiger, vielfach angewendeter Körper.

V. Erkennung. Freies Chlor, Chlorwasserstoff und alle löslichen Metallchloride geben mit einer Lösung von Silbernitrat einen weissen käsigen, sich leicht vereinigenden Niederschlag von Silberchlorid, der sich am Lichte schwärzt, in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich aber in Ammoniakflüssigkeit ist. Salzsäure und Metallchloride, letztere nachdem man sie in einem Reagensglase mit Schwefelsäure erwärmt hat, erzeugen weisse Nebel, wenn man in das Glas einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab einführt. Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sie Chlorgas, das man leicht an seiner Farbe, seinem Geruch, seinen bleichenden Eigenschaften und seiner Reaction mit Silbernitrat erkennen kann. Vor dem Löthrohre ertheilen die Metallchloride der Flamme eine blaue Färbung, wenn man sie in der Phosphorsalzperle erhitzt, die vorher mit Kupferoxyd gesättigt worden ist.

Chlorate siehe Seite 124.

IV. Entdeckung. Das Cl wurde 1774 von Scheele entdeckt, und hiess oxydirte Salzsäure, weil man glaubte, es sei eine Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff; Davy erkannte dasselbe 1810 als einfachen Körper. Die wässrige Salzsäure war schon den Alten bekannt, Priestley aber entdeckte 1772 das Chlorwasserstoffsäuregas.

## Brom. Br.

A. G. = 80; V. G. = 3,19.

I. Vorkommen. Das Brom kommt nicht frei, sondern an Magnesium und Natrium gebunden im Meerwasser, in allen Soolquellen, in gewissen Mineralquellen, (Adelheidsquelle in Ober-



Bayerische Staatsbibliothek MÜNCHEN

bayern) und manchen Salzablagerungen (Stassfurt) vor. Es findet sich ferner in den meisten Seegewächsen und Seethieren.

II. Gewinnung. Man gewinnt das Br aus den Mutterlaugen gewisser Soolwässer und des Meerwassers durch Erwärmen mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Der Vorgang ist derselbe wie bei der Bereitung des Cl aus dem Natriumchlorid:

$$\underset{\text{Magnesiumbromid}}{MgBr_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2}$$

$$= \underset{\text{Mangansulfat}}{Mn''SO_4} + \underset{\text{Magnesiumsulfat}}{MgSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Brom.}}{2Br}$$

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Br ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Nichtmetall. Es erscheint als eine tief braunrothe Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem Geruch, daher sein Name (von βρῶμος, Gestank), und scharfem, schrumpfendem Geschmack. Es siedet bei 59,5°, sich in gelbrothen, schweren Dampf*) verwandelnd und erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer dunkelbleigrauen, blättrig krystallinischen Masse. Das Br ist sehr flüchtig und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, wesshalb es gewöhnlich unter Wasser oder Schwefelsäure aufbewahrt wird, welche Flüssigkeiten, als specifisch leichter, auf dem Br schwimmen und so das Verdampfen desselben verhindern. Es wirkt auf die Haut in hohem Grade ätzend. Schon sehr geringe Mengen von Bromdampf greifen die Athmungsorgane stark an. Ueberhaupt verhält es sich gegen organische Stoffe genau wie das Cl, indem sie durch Wasserstoffentziehung von ihm zerstört werden. Farbstoffe werden zuvor gelb gebleicht. Br ist im Wasser weniger löslich als Cl; 100 Th. Wasser lösen 32 Th. Br auf (Bromwasser). Die Lösung ist gelbroth und wird im Lichte gleich dem Chlorwasser unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. Br löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Bromwasserstoffsäure. Mit Stärke gibt es eine röthlichgelbe Verbindung.

Br sowie einige seiner Verbindungen werden in der Medicin und der Photographie und ausserdem zur Erzeugung von Theerfarben angewendet.

IV. Verbindungen. Br verhält sich gegen Nichtmetalle und Metalle, sowie gegen zahlreiche Wasserstoff-Verbindungen

*) Um den Dampf zu zeigen, gibt man in einen sehr geräumigen Kolben einige Tropfen Brom und verschliesst denselben durch einen durchbohrten Kork, in welchem eine lange Glasröhre steckt. Wird nun gelinde erwärmt, so füllt sich der Kolben mit Bromdampf. Die Luft entweicht durch die Glasröhre, der Bromdampf bleibt seiner Schwere wegen im Glaskolben und hält sich, wenn die Glasröhre nun mit Wachs verschlossen wird, sehr lange in demselben.

ganz wie das Cl, jedoch sind seine Affinitäten im Allgemeinen schwächer. Es wird daher durch Cl aus seinen Verbindungen frei gemacht. Man nennt seine Verbindungen den Chlorverbindungen analog Bromide. Ueber Verbindungsverhältnisse, Bildungsweisen und Löslichkeitsverhältnisse derselben gilt das beim Cl Mitgetheilte.

### Brom und Wasserstoff.

Bromwasserstoffsäure: HBr. Man erhält diese Säure durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Phosphorsäure*) auf Kaliumbromid:

$$KBr + H_3PO_4 = KH_2PO_4 + HBr$$

Kaliumbromid, Phosphorsäure, Kaliumphosphat, Bromwasserstoffsäure.

Bromwasserstoffsäure bildet sich ferner durch Einwirkung von Wasser auf gewisse Bromide, wie die des Phosphors**).

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$

Phosphortribromid, Wasser, Phosphorige Säure, Bromwasserstoffsäure.

Eine Lösung von Bromwasserstoffsäure erhält man leicht, indem man durch Wasser, in welchem sich Br suspendirt befindet, Schwefelwasserstoffgas leitet:

$$H_2S + 2Br = S + 2HBr$$

Schwefelwasserstoff, Brom, Schwefel, Bromwasserstoffsäure.

Man entfernt den ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration und den in geringem Ueberschuss zugesetzten Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen.

Bromwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas, wird von Wasser in grosser Menge absorbirt und verhält sich gegen Metalle und Metalloxyde ähnlich der Chlorwasserstoffsäure.

V. Erkennung. Bromwasserstoffsäure und die löslichen Metallbromide geben mit einer Lösung von Silbernitrat einen gelblichweissen käsigen Niederschlag von Silberbromid, der sich schnell am Lichte schwärzt und von dem ähnlichen Silberchloridniederschlage durch weniger leichte Löslichkeit in Ammoniak unterscheidet. Alle Bromide werden von Cl und Chlorwasser unter Entwicklung von Br zersetzt. Br lässt sich daher in allen Lösungen dadurch erkennen, dass man beim Behandeln der Flüssigkeit mit Chlorwasser und nachherigem Schütteln mit Aether eine auf der unteren Flüssigkeit schwimmende gelb- oder braungefärbte Lösung des Br in Aether erhält, welche Stärkekleister gelbbraun färbt. Besser ist es, anstatt Aether Chloroform oder Schwefelkohlenstoff anzuwenden, welche durch Br rothgelb gefärbt werden. Erhitzt

*) Man ersetzt die Schwefelsäure zweckmässig durch eine starke Lösung von Phosphorsäure, weil erstere eine theilweise Zersetzung der Bromwasserstoffsäure bewirkt.

**) Man lässt die erforderlichen Mengen Br, P und Wasser in einer Gasentwicklungsflasche auf einander einwirken.

man ein Bromid mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, so entwickelt sich Br, das man leicht an seiner Farbe, seinem Geruch und seinem Verhalten gegen Stärke erkennen kann.

Bromate siehe Seite 124.

VI. Entdeckung. Das Brom wurde 1826 von Balard in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckt.

## Jod. J.

A. G. = 127; V. G. = 4,95.

I. Vorkommen. Das Jod kommt in der Natur nie frei, sondern an Metalle gebunden vor. Wie das Br ist es, wenn auch immer in verhältnissmässig kleinen Mengen, fast stets der Begleiter des Cl; und obgleich sehr verbreitet, so gehört es doch zu den nur in geringer Menge vorhandenen Elementen. Man findet J meistens an Natrium, Magnesium und Kalium gebunden, im Seewasser und gewissen Mineralquellen (Adelheidsquelle), in Seepflanzen und Seethieren, dem Badeschwamm, vielen Fischen und dem Thrane derselben, wie dem Leberthran, dem Thran von Dorsch-Lebern. J kommt ferner im Chilisalpeter, in gewissen Varietäten des Phosphorits (z. B in der von Amberg), in manchen Steinkohlen und im Torf vor.

II. Gewinnung. Jod wird erhalten durch Auslaugen der Asche von See- und Strandpflanzen, in England Kelp, in Frankreich Varek genannt, und Concentriren der erhaltenen Lösung. Die meisten fremden Salze krystallisiren nun aus, während die Jodide, welche sehr leicht löslich sind, in der Mutterlauge gelöst bleiben. Aus der Mutterlauge stellt man das J auf dieselbe Weise dar, wie das Br:

$$\underset{\text{Natriumjodid}}{2NaJ} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} + \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2}$$

$$= \underset{\text{Mangansulfat}}{Mn''SO_4} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Jod.}}{2J}$$

Das als Gas übergehende J verdichtet sich in den Vorlagen zu einer krystallinischen Masse.

III. Eigenschaften und Anwendung. J ist ein fester, glänzender, braunschwarzer Körper, der gewöhnlich in krystallinischen Schuppen erscheint, deren Grundform das rhombische Octaëder ist. Es ist sehr weich, leicht zerreiblich, hat einen bittern Geschmack und einen chlorähnlichen Geruch. Es schmilzt bei 107° zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, die bei 180° siedet und in schöne veilchenblaue Dämpfe*) übergeht. Daher sein Name

*) Um die Joddämpfe zu zeigen, verfährt man wie bei Br.

(von ἰώδης, veilchenblau) Der Joddampf ist 8,8 mal schwerer als Luft (schwerstes Gas). J ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdampft. Es löst sich wenig in Wasser (in 7000 Theilen), leicht aber in Alkohol und Aether, in Jodwasserstoffsäure und Lösungen von Jodiden, die dadurch braun werden. Diese Lösungen zersetzen sich leicht, indem sich Jodwasserstoffsäure und Jodsäure bilden. Ausgezeichnete Lösungsmittel des J sind ferner Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Steinöl, die dadurch schön violett gefärbt werden. Mit Stärke gibt es eine tiefblaue Verbindung (sogenannte Jodstärke); diese Farbe verschwindet bei Temperaturen über 100° und tritt beim Erkalten wieder auf. Es färbt die Haut und andere organische Gewebe vorübergehend gelbbraun, wirkt auf den Organismus zerstörend und als ein heftiges Gift. J und seine Lösungen haben keine oder höchstens sehr geringe bleichende Wirkungen.

Das Jod, sowie einige seiner Verbindungen werden als Arzneimittel, für photographische Zwecke und zur Herstellung von Theerfarben verwendet.

IV. Verbindungen. J verbindet sich direkt mit fast allen den einfachen und zusammengesetzten Substanzen, welche mit Cl und Br direkte Verbindungen eingehen, obgleich in den meisten Fällen mit geringerer Heftigkeit. Die Eigenschaften und Entstehungsweisen der Jodverbindungen, welche man Jodide nennt, sind ganz analog denen des Cl und des Br. Die Zahl der unlöslichen Jodide ist jedoch grösser als der unlöslichen Chloride und Bromide.

### a. Jod und Wasserstoff.

Die Verbindung des J mit H, die **Jodwasserstoffsäure**: HJ hat die grösste Aehnlichkeit mit der Brom- und Chlorwasserstoffsäure. Sie kann auf alle die Arten erzeugt werden, welche zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure dienen. Die Jodwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas, das in grosser Menge von Wasser absorbirt wird. Die wässerige Säure färbt sich an der Luft bald gelb oder braun, weil durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs J frei wird, welches sich in der Säure auflöst. Cl, Br, Salpetersäure, unterchlorige Säure und alle Oxydationsmittel zersetzen Jodwasserstoffsäure unter Ausscheidung von J.

### b. Jod und die übrigen Elemente der Chlorgruppe.

Das J verbindet sich mit dem Cl und Br; genauer bekannt sind aber nur die Verbindungen des J mit Cl.

**Jodmonochlorid** oder **Einfach Chlorjod**: JCl, entsteht beim Leiten von Cl über geschmolzenes J und stellt eine hyacinthrothe, krystallisirte und bei 30° schmelzende Masse dar.

**Jodtrichlorid** oder **Dreifach Chlorjod**: $JCl_3$ oder $JCl + Cl_2$, entsteht, wenn J oder die vorige Verbindung mit überschüssigem Cl zusammentrifft. Es bildet eine gelbe krystallisirte Masse, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt.

V. Erkennung. Jodwasserstoffsäure und lösliche Metalljodide geben mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag von Silberjodid, der sich von den entsprechenden Chlor- und Bromniederschlägen durch fast vollständige Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet. J wird aus seinen Verbindungen durch Cl und Br und ihre wässerigen Lösungen sofort ausgeschieden. Giesst man daher Stärkekleister in die Lösung eines Jodids und fügt darauf einige Tropfen Chlorwasser*) hinzu, so nimmt die Stärke eine schön blaue, charakteristische Färbung an. Hat man zu viel Cl hinzugefügt, so verschwindet diese blaue Farbe, indem das J in Jodsäure verwandelt wird; um sie wieder hervorzurufen, braucht man alsdann nur durch Zink und Salzsäure in der Flüssigkeit etwas H zu entwickeln. Schüttelt man die Lösung eines Jodids, in welchem man vorher das J durch Chlorwasser in Freiheit gesetzt hat, mit Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform), so färbt sich dieser violett. Mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd erhitzt, entwickeln die Jodide schön violette Dämpfe von J.

Jodate siehe Seite 124.

VI. Entdeckung. Das J wurde 1811 von Courtois in Paris in der Asche der Seepflanzen entdeckt.

## Fluor. Fl.

A. G. = 19; V. G. unbekannt.

I. Vorkommen. Das Fluor findet sich niemals frei in der Natur, sondern stets in Verbindung mit anderen Grundstoffen, besonders mit Calcium, Aluminium und Silicium. Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind Flussspath: $CaFl_2$ und Kryolith: $\left.\begin{matrix}Na_6\\Al\end{matrix}\right\}Fl_{12}$. Fluorverbindungen finden sich auch in kleiner Menge im Thier- und Pflanzenreich; sie sind z. B. in den Knochen und im Schmelz der Zähne enthalten.

II. Darstellung und Eigenschaften. Wegen seiner energischen chemischen Eigenschaften ist das Fl sehr schwer aus seinen Verbindungen abzuscheiden und konnte bis jetzt im freien Zustande noch nicht genügend untersucht werden. Aus einer Verbindung entlassen, tritt es sofort in eine andere ein. Durch Einwirkung von trockenem J auf reines Silberfluorid hat man ein farbloses Gas erhalten, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzt und daher bei Gegenwart von Wasser stark oxydirend wirkt. Dasselbe scheint Fl gewesen zu sein.

---

*) Anstatt Chlorwasser kann man auch rothe rauchende Salpetersäure oder besser ein Gemisch von dieser Säure mit Schwefelsäure anwenden.

III. Verbindungen. Das Fl scheint das grösste Vereinigungsbestreben unter allen Elementen zu besitzen. Es verbindet sich mit allen Metallen und den meisten Nichtmetallen. Man stellt die Verbindungen, welche den Namen Fluoride führen, meist durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Oxyde dar. Die Fluoride der Metalle der Kaliumgruppe und des Silbers sind leicht löslich in Wasser. Die meisten anderen Fluoride sind wenig oder gar nicht löslich.

## Fluor und Wasserstoff.

Die Verbindung des Fl mit dem H, die **Fluorwasserstoffsäure** oder **Flusssäure**: HFl, wird dargestellt, indem man feingepulverten Flussspath (Calciumfluorid) mit Schwefelsäure in einem bleiernen oder platinenen Destillirapparat erhitzt.

$$\underset{\text{Calciumfluorid}}{CaFl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Calciumsulfalt}}{CaSO_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoff.}}{2HFl}$$

Fluorwasserstoff bildet ein farbloses, leicht (bei 15°) zu einer Flüssigkeit condensirbares Gas von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack, welches das in der Luft enthaltene Wasser anzieht und damit Nebel bildet und im Wasser leicht zu einer sehr sauren Flüssigkeit löslich ist. Die gasförmige wie die wässerige Säure gehören zu den ätzendsten Körpern und bei ihrer Darstellung hat man sich vor ihrer gefährlichen Wirkung auf die Haut und die Lungen sorgfältig zu schützen.

Gewöhnlich bringt man in die Vorlage, welche ebenfalls von Blei oder Platin sein muss, etwas Wasser, und erhält so eine mehr oder weniger verdünnte Fluorwasserstoffsäure, welche sich in Gefässen von Platin, Blei, Kautschuk oder Gutta-Percha aufbewahren lässt.

Die Fluorwasserstoffsäure verhält sich im Allgemeinen wie die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Sie zeichnet sich dadurch vor allen Säuren aus, dass sie Kieselsäureanhydrid: $SiO_2$ und alle kieselsauren Verbindungen leicht auflöst. Das Kieselsäureanhydrid wird hiebei in eine flüchtige Verbindung, das Siliciumfluorid, übergeführt:

$$\underset{\text{Kieselsäureanhydrid}}{SiO_2} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{4HFl} = \underset{\text{Siliciumfluorid}}{SiFl_4} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

Desshalb greift sie kieselsäurehaltige Körper (Glas, Porzellan) stark an und dient zur Analyse derselben, sowie zum Glasätzen.

Um das Glasätzen auszuführen, überzieht man zuerst das zu ätzende Glas mit Wachs oder Aetzgrund (Kupferstecherfirniss)*) und gravirt in den Ueberzug mit einem scharfen Instrument die zu ätzenden Linien oder Figuren, so dass an diesen Stellen das Glas bloss gelegt wird. Man umzieht hierauf die Glasplatte mit einem Wachsrande und giesst nun wasserhaltige Flusssäure oder einen dünnen Brei von Calciumfluorid und Schwefelsäure darauf. Das Glas wird auf solche Weise glatt, d. h. durchsichtig geätzt. Um eine matte Zeichnung hervorzubringen, bringt man die Platte über ein Gefäss, in welchem sich ein Gemisch von feingepulvertem Flussspath und Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, dass der Firniss nicht schmelzen kann.

---

*) Eine Auflösung von 6 Th. Mastix, 1 Th. Asphalt und 1 Th. Wachs in wenig rektificirtem Terpentinöl.

IV. Erkennung. Fluorwasserstoffsäure und lösliche Fluoride werden durch Bariumsalze als weisses Bariumfluorid gefällt. Der Niederschlag löst sich auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure. Erwärmt man ein Fluorid in einem Reagensglase mit Schwefelsäure, so wird das Gas soweit geätzt, als es mit dem Gemisch in Berührung war. Man erkennt die Aetzung erst deutlich, wenn das Glas sorgfältig abgewaschen und getrocknet ist.

V. Entdeckung. Die Eigenschaft einer Mischung von Flussspath, mit Schwefelsäure Glas zu ätzen, war schon dem Nürnberger Glasschleifer Schwanhardt 1670 bekannt. Scheele wies 1771 nach, dass diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre, deren Eigenschaften und Zusammensetzung dann vorzugsweise von Gay-Lussac und Thénard ermittelt wurden.

---

Die vier im Vorhergehenden abgehandelten Elemente Cl, Br, J und Fl bilden eine natürliche Gruppe, deren Glieder sich chemisch ausserordentlich ähnlich verhalten. Man nennt sie Salzbildner oder Halogene (von ἅλς das Salz und γεννάειν, erzeugen), weil sie sich leicht und direkt mit Metallen zu Salzen verbinden. Mit H verbinden sie sich direkt in dem Verhältniss von Atom zu Atom, im gasförmigen Zustande von Volum zu Volum. Diese Verbindungen treten ohne Condensation ein und die entstehenden Körper sind starke Säuren, deren Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit haben. Sie sind sämmtlich gasförmig, condensirbar, rauchen sämmtlich an der Luft, sind sämmtlich in Wasser löslich und entstehen durch ähnliche Reactionen.

Alle vier Elemente haben starke Verwandtschaften und können deshalb im freien Zustande in der Natur nicht existiren. In den Verbindungen mit H und mit Metallen zeigt sich eine Steigerung der Kraft, mit welcher der H oder das Metall festgehalten wird. Die Jodwasserstoffsäure ist ziemlich unbeständig und wird von Cl und Br zersetzt. Bromwasserstoffsäure ist beständiger, ist durch Cl zersetzbar und widersteht dem Einflusse des J. Chlorwasserstoffsäure entsteht durch direkte Vereinigung ihrer Bestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur, ist sehr stabil und widersteht sowohl dem Br wie dem J. Die Fluorwasserstoffsäure ist viel beständiger als die Chlorwasserstoffsäure.

Je grösser die Verwandtschaft zu H ist, um so kleiner ist die Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Oxyde und Oxysäuren des Fl konnten bis jetzt nicht dargestellt werden und die des Cl werden von Br und J zersetzt.

Fl ist durch besondere Eigenthümlichkeiten von den übrigen Mitgliedern der Gruppe getrennt, während Cl, Br und J eng mit einander verknüpft sind und eine entschiedene Abstufung in ihren Eigenschaften darbieten:

| | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|
| Aggregatzustand bei gew. Temp. | gasförmig | flüssig | fest |
| Farbe (als Gas) . . . . . | gelblichgrün | gelbroth | violett |
| Farbe (flüssig) . . . . . | gelb | braunroth | braunschwarz |
| Schmelzpunkt . . . . . . . | | —24,5° | 107° |
| Siedepunkt . . . . . . . . | 40° | 59,5° | 180° |
| Volumgewicht . . . . . . . | 1,38 | 3,19 | 4,95 (fest) |
| Gasvol.-Gew. und At.-Gew. . | 35,5 | 80 | 127 |

Das Atomgewicht des Br ist nahe das Mittel von denen von Cl und J $\frac{35,5 + 127}{2} = 81,25$ (anstatt 80), und in allen seinen Eigenschaften steht es halbwegs zwischen Cl und J.

## § 43. Sauerstoffgruppe.

### (Zweiwerthige Nichtmetalle.)

### Sauerstoff. Oxygenium. O.

A. G. = 16. V. G. = 16 (H = 1).

I. Vorkommen. Der Sauerstoff findet sich im freien Zustande in der atmosphärischen Luft, von welcher er $^1/_5$ ihres Volumens ausmacht, ausserdem aber chemisch gebunden in den meisten Naturkörpern, als in dem Wasser, in Kalk, Thon, Sand etc. überhaupt in so grosser Menge, dass man sein Gewicht auf $^1/_3$ des Gewichtes der ganzen Erde schätzt. Er bildet einen wesentlichen Bestandtheil jedes lebenden Organismus.

II. Darstellung. Man stellt O aus einigen seiner Verbindungen dar, die ihn ganz oder theilweise, sei es durch blosses Erhitzen, sei es bei Einwirkung anderer Körper abgeben. Die wichtigeren Methoden sind:

1. Man erhitzt Quecksilberoxyd in einer schwer schmelzbaren Glasretorte bis zur Dunkelrothglühhitze. Dabei zerfällt es in seine Bestandtheile: in Quecksilber und O; beide entweichen gasförmig, das Quecksilber wird in dem Retortenhals oder in der Vorlage flüssig, während der O gasförmig bleibt und in passenden Gefässen aufgefangen wird:

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

2. Erhitzt man Kaliumchlorat, ein im Handel vorkommendes Salz, welches aus Kalium, Chlor und O besteht, in einer Retorte, so schmilzt es und wird darauf zersetzt in O, welcher

entweicht, während Kalium und Chlor sich zu einem neuen Körper, Kaliumchlorid, verbinden, der dann als Rückstand in der Retorte zurückbleibt.*)

$$\underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3O}$$

Diese Methode ist die in Laboratorien gebräuchlichste.

3. Aus dem Braunstein oder Mangansuperoxyd: $MnO_2$, lässt sich der O auf zweierlei Weise darstellen, entweder durch blosses Erhitzen in einer eisernen Retorte oder durch Uebergiessen von Braunstein mit Schwefelsäure und Erhitzen. In dem ersten Falle erhält man das Drittel des in dem Braunstein enthaltenen O, im zweiten genau die Hälfte. Die Formeln, welche diese Prozesse ausdrücken, sind folgende:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{3MnO_2} = \underset{\text{Mangantetroxyd}}{Mn_3O_4} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2O}$$

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Mangansulfat}}{Mn''SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Es gibt noch zahlreiche andere Verfahrungsweisen, um Sauerstoff darzustellen, namentlich auch solche, welche auf die Darstellung desselben im Grossen zu technischen Zwecken berechnet sind. Wir erwähnen von denselben kurz folgende:

4) Durch Behandeln von mangansauren Alkalien in der Glühhitze mit Wasserdämpfen. Erhitzt man in weiten Röhren ein Gemenge von Braunstein und Natriumhydroxyd auf circa 450° und leitet darüber einen Luftstrom, so bildet sich durch den O der Luft Natriummanganat und Wasser:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Natriummanganat}}{Na_2MnO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Leitet man nun Wasserdampf über das Natriummanganat, so wird dieses in Mangansuperoxyd und Natriumhydroxyd (die beiden zuerst angewandten Substanzen) und O zerlegt:

$$\underset{\text{Natriummanganat}}{Na_2MnO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Wird nun wieder ein Luftstrom über das Substanzengemenge ($MnO_2$ + NaOH) geleitet, so erhält man wieder Natriummanganat, aus diesem durch Einwirkung von Wasserdampf die ursprünglichen Substanzen und O, und wenn man also über dieselbe Quantität Braunstein und Natriumhydroxyd bei circa 450° abwechselnd Luft und Wasserdampf leitet, so erhält man beliebig viel O. Der Stickstoff der Luft ist dadurch entfernt.

---

*) Mischt man das Kaliumchlorat mit der Hälfte seines Volumens Mangansuperoxyd, so findet die Gasentwicklung schneller und bei niederer Temperatur statt; dieselbe Wirkung bringen Kupferoxyd und Eisenoxyd hervor. Die Oxyde und das Kaliumchlorat müssen für sich allein pulverisirt und mit der Hand oder einer Federfahne gemengt werden, weil sonst Explosionen entstehen könnten.

5) Durch Lösung des atmosphärischen Sauerstoffs in Wasser. Dieses Verfahren beruht darauf, dass die Bestandtheile der Luft, Sauerstoff und Stickstoff, in Wasser verschieden löslich sind (s. S. 18). Löst man nun atmosphärische Luft in Wasser, so besteht die absorbirte Menge der Gase aus 67 % Stickstoff und 33 % Sauerstoff dem Volumen nach. Durch Druckverminderung kann man der Lösung die Gase wieder entziehen und von neuem lösen, so dass das Procentgehalt des O immer höher, des Stickstoffs immer geringer wird.

| | Atm. Luft. | 1. Lös. | 2. Lös. | 3. Lös. | nach 8 Lös. |
|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoff . . | 79 % | 67 % | 52 % | 37 % | 3 % |
| Sauerstoff . . | 21 % | 33 % | 48 % | 63 % | 97 % |

III. Eigenschaften. Der Sauerstoff kommt vor 1) als gewöhnlicher Sauerstoff, 2) als ozonisirter oder activer Sauerstoff oder Ozon.

1) Gewöhnlicher Sauerstoff. Der gewöhnliche O ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, permanentes Gas; 1 Liter = 1,4336 Grm. (1 Grm. = 697,5 Ccm.) Er unterhält das Athmen und das Verbrennen, brennt aber selbst nicht. Da die Verbrennung brennbarer Körper in der Luft auf Kosten des in ihr enthaltenen O erfolgt, so geschieht sie in reinem O mit viel stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung und in viel kürzerer Zeit als in der Luft. Ein glimmender Holzspahn oder ein Schwamm entflammt sich in einem Gefäss mit O und verbrennt mit starkem Licht. Ist der glimmende Schwamm an dem untern Ende einer ausgeglühten Uhrenfeder befestigt, so verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funkensprühen. *) Glühend gemachte Kohle verbrennt wie das Eisen im O unter Funkensprühen, Schwefel verbrennt mit schöner blauvioletter Flamme, Phosphor **) verbrennt unter Verbreitung eines Lichtes, dessen Glanz das Auge kaum zu ertragen vermag. Wird nach dem Verbrennen der Kohle, des Schwefels und des Phosphors das Gefäss mit Wasser ausgeschwenkt, so erhält man eine saure Flässigkeit, welche die Eigenschaft hat, blaues Lakmuspapier zu röthen. Aehnlich wie die geschmacklose Kohle und der geschmacklose Schwefel und Phosphor durch ihre Verbindung mit O saure Eigenschaften erhalten, werden noch viele andere einfache Körper durch O zu Säuren. Dies der Grund, warum man ihm den Namen Sauerstoff oder Oxygen (von ὀξύς, sauer und γεννάειν, erzeugen) gegeben hat. Bei einigen Körpern, wie beim Phosphor und Eisen, sind die Verbrennungsprodukte, d. h. die Verbindungen dieser Elemente mit Sauerstoff feste Kör-

*) Man bringe auf den Boden der Flasche eine kleine Schicht Wasser oder Sand, weil sonst die durch die Hitze geschmolzenen Kugeln des Eisenoxydes in den Boden der Flasche einschmelzen und denselben zersprengen würden

**) Von einer Phosphorstange schneidet man unter Wasser in einer Porzellanschale ein kleines Stück ab, bringt es, nachdem man es mit Filtrirpapier abgetrocknet hat, mit Hilfe einer Messerspitze in ein eisernes, an einem langen Stiele befestigtes Löffelchen, zündet es an und taucht es dann in eine grosse weite mit O gefüllte Flasche.

per, bei anderen, wie beim Schwefel und besonders bei unseren Heizmaterialien und Leuchtstoffen, sind die Verbrennungsprodukte nicht sichtbar, da sie als farblose Gase in der umgebenden Luft sich verbreiten. In Wasser ist O sehr wenig löslich, sein Absorptionscoëfficient ist bei 15° 0,03.

Leitet man Sauerstoffgas durch eine Weingeist-, Leuchtgas- oder Wasserstoffgasflamme, so ist man dadurch im Stande, Platin und andere strengflüssige Körper zu schmelzen. Ausserdem findet das reine Sauerstoffgas wenig Anwendung. Die Unentbehrlichkeit der atmosphärischen Luft beruht in den meisten Fällen auf ihrem Gehalt an O.

2. Ozon. Der Sauerstoff kann durch Electricität und durch Einwirkung verschiedener chemischer Agentien in einen eigenthümlichen Zustand versetzt werden, in welchem er ganz andere Eigenschaften als der gewöhnliche Sauerstoff besitzt. Wegen des Geruches, den diese allotrope Modification des Sauerstoffes besitzt, wird dieselbe Ozon (ὄζειν = riechen) oder, weil der Sauerstoff in diesem Zustande eine viel grössere Affinität besitzt als der gewöhnliche Sauerstoff, auch wohl activer Sauerstoff genannt.

Die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon kann geschehen:

1. Durch Electrisiren. Man lässt eine grosse Menge electrischer Funken durch O schlagen. Am besten bedient man sich hierzu eines Inductionsapparates von Ruhmkorff. Der Geruch, welchen einschlagender Blitz verbreitet, rührt von Ozon her.

2. Durch Electrolyse. Wird angesäuertes Wasser mittelst des galvanischen Stromes zersetzt, so ist der am positiven Pol sich abscheidende O ozonhaltig.

3. Durch langsame Oxydation. Man bringt eine oder zwei Stangen Phosphor und soviel Wasser, dass dieselben halb mit Wasser bedeckt sind, in eine grosse Flasche mit Luft oder O und überlässt das Ganze bei einer Temperatur von 20—25° sich selbst*) oder leitet über den Phosphor bei der angegebenen Temperatur einen langsamen Strom von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft. Auch ätherische Oele, wie Terpentinöl und andere organische Körper, beladen sich bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter dem Einfluss des Lichtes, mit Ozon (Ozonträger).

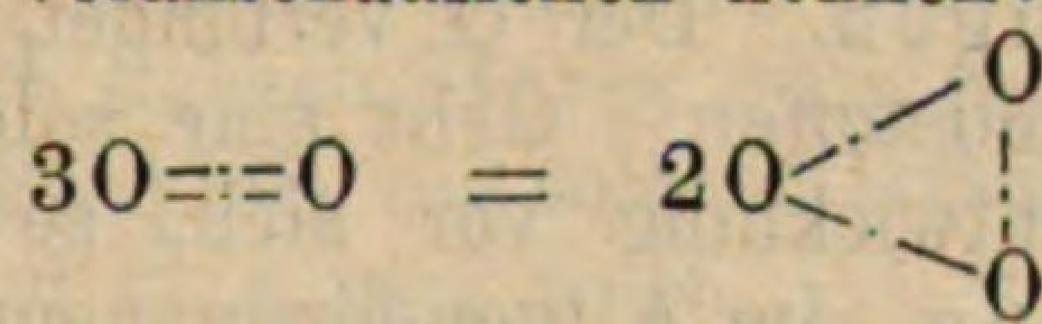
4. Durch Eintragen von krystallisirtem Kaliumpermanganat in Schwefelsäure.

---

*) Nach einer Stunde ungefähr tritt der Geruch nach Ozon deutlich hervor. Die Stücke des Phosphor müssen dann herausgenommen und das Gas mit Wasser gewaschen werden, um die phosphorige Säure, welche sich zugleich gebildet hat, zu entfernen. Wenn man den Phosphor mehrere Stunden lang in der Flasche lässt, so verschwindet das Ozon wieder allmählig.

Das Ozon ist bis jetzt nur in sehr kleinen Mengen und nur vermischt mit gewöhnlichem Sauerstoff (im günstigsten Falle 5 % Ozongehalt) darstellbar. Gleichwohl hat man gefunden, dass das V. G. des Ozons grösser ist, als das des gewöhnlichen Sauerstoffes und nicht 16, sondern 24 beträgt. Ein Ozonmolecül muss daher das Gewicht 48 haben, also nicht aus zwei, sondern aus drei Atomen Sauerstoff bestehen.

Es erklärt sich damit auch die Activität des Ozons. Während im Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs 2 Sauerstoffatome mit Aufwendung ihrer gesammten chemischen Anziehungskraft zu einem Molecül vereinigt sind und es daher einer grossen Kraft bedarf, sie zu trennen und zur Wirkung zu bringen, haben sich im Ozon 3 Sauerstoffatome mit Aufwendung von nur je 1 V. E. der Gesammtvalenz zu einem Molecül vereinigt, was wir durch folgende Gleichung veranschaulichen können:



Gewöhnlicher Sauerstoff    Ozon.

Das Ozon besitzt einen eigenthümlichen, an den des Phosphors erinnernden Geruch (Blitzgeruch), reizt heftig die Athmungsorgane, erregt Husten und wirkt höchst oxydirend, auch in Fällen wo gewöhnlicher Sauerstoff ganz unwirksam ist. So wird z. B. Silber, welches beim Liegen an der Luft seine Farbe und seinen Glanz behält, ozonreicher Luft ausgesetzt, schwarz, indem es sich mit dem Ozon zu Silberperoxyd verbindet. Eisen, Quecksilber, Kupfer werden durch Ozon ebenfalls in Oxyde verwandelt. Organische Materien, namentlich Pflanzenfarben, Riech- und Ansteckungsstoffe werden durch das Ozon ebenso zerstört wie durch Cl (Kautschuck ist desshalb untauglich für Apparate, durch welche man Ozon leiten will). Die alkoholische Auflösung von Guajakharz wird durch Ozon gebläut. Aus Kaliumjodid scheidet Ozon Jod ab. Papier mit verdünntem Stärkekleister bestrichen, der Kaliumjodid beigemischt enthält, wird in ozonhaltiger Luft tief blau. Man nennt einen solchen Papierstreifen Ozonometer. Mit Hilfe eines solchen Ozonometers kann man den Ozongehalt der Luft bestimmen, indem man die Farbe des bekleisterten Papieres mit einer bestimmten Farbenscala vergleicht. Je intensiver die Bläuung ist, um so ozonreicher ist die Luft. Man findet auf diese Weise, dass die Luft im Freien, auf Feldern und in Wäldern, hauptsächlich überall wo eine lebhafte Vegetation ist, reich an Ozon ist. In grossen Städten dagegen, in Häusern und da, wo viele Menschen und Thiere zusammen sind, verschwindet das Ozon oder vermindert sich wenigstens; ferner steht der Ozongehalt der Luft in innigem Zusammenhange mit dem relativen Feuchtigkeitsgehalte derselben, er ist bei Nacht grösser als am Tage, ebenso in den kalten Monaten grösser als im Sommer.

Ozon ist in Wasser fast unlöslich; bis auf 300° erhitzt geht es unter Volumvermehrung in gewöhnlichen Sauerstoff über.

Das in der Luft stets in kleinen Mengen vorkommende Ozon nimmt unstreitig einen wesentlichen Antheil an vielen chemischen Vorgängen, die auf der Erde stattfinden, und ist seines grossen oxydirenden Vermögens wegen als das wichtigste Desinfections- und Reinigungsmittel der Luft von Zersetzungs- und Fäulnissproducten zu bezeichnen.

Früher nahm man an, dass bei der Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon gleichzeitig eine zweite Modification des activen Sauerstoffs entstehe, welche man mit dem Namen Antozon bezeichnete. Nach neueren Untersuchungen scheint jedoch das Antozon nichts Anderes als Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 118) zu sein.

IV. Verbindungen. Der O verbindet sich mit Ausnahme des Fl mit allen Grundstoffen. Geht eine solche Verbindung unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich, so nennt man diesen Prozess Verbrennung, im Allgemeinen nennt man den Vorgang auch, mag er mit oder ohne wahrnehmbare Licht- und Wärmeentwicklung vor sich gehen, Oxydation und den mit O verbundenen Körper einen oxydirten Körper oder ein Oxyd. Verbindet sich ein Körper in mehreren Verhältnissen mit O, so nennt man diese Verbindungsverhältnisse Oxydationsstufen. Ueber die Nomenclatur derselben wurde schon in der Einleitung (§ 34) das Nöthige erwähnt.

Nach ihrem chemischen Verhalten theilt man die Oxyde ein in:

1. Saure Oxyde, solche, welche mit Wasser verbunden Säuren (s. S. 65) bilden und sich mit einer Base direkt unter Wasserbildung zu einem Salze vereinigen können.

2. Basische Oxyde, solche, welche mit Wasser verbunden Basen (s. S. 66) bilden und sich mit einer Säure direkt unter Wasserbildung zu einem Salze vereinigen können.

3. Indifferente Oxyde, solche, welche sich weder mit Basen noch mit Säuren direkt unter Wasserbildung zu einem Salze vereinigen können. Solche Oxyde sind z. B. Kohlenoxyd, Stickoxyd, Mangansuperoxyd.

Die indifferenten Oxyde der Metalle geben beim Behandeln mit einer starken Säure ein Salz unter Ausscheidung von Metall oder von O, je nachdem sie weniger oder mehr O als dessen basische Oxydationsstufen enthalten; z. B.

$$\underset{\text{Bleisuboxyd}}{Pb''O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Bleinitrat}}{Pb(NO_3)_2} + \underset{\text{Blei.}}{Pb}$$

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Mangansulfat}}{Mn''SO_4} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Beim Behandeln mit einer starken Base geben sie manchmal ein Salz unter Aufnahme von O; z. B.

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Kaliummanganat}}{K_2MnO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

4. Salzartige Oxyde, solche, welche man als wirkliche Salze betrachten kann, in welchen ein Theil des Metalls dem H eines Hydroxyds desselben Körpers, der die Rolle einer Säure spielt, substituirt ist. Ein Beispiel hiefür ist das Eisentetroxyd oder magnetische Eisenoxyd $Fe_3O_4$ oder $\left.\begin{matrix}Fe''\\ Fe^{VI}\end{matrix}\right\}O_4$, das man als durch die Substitution eines Atoms Eisen für zwei Wasserstoffatome in dem Hydroxyd $\left.\begin{matrix}H_2\\ Fe^{VI}\end{matrix}\right\}O_4$ gebildet ansehen kann.

Viele Oxyde verhalten sich bald als basische, bald als saure, je nachdem sie mit starken Säuren oder starken Basen in Wechselwirkung treten. Beispiele von solchen Oxyden sind Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Zinkoxyd u. s. w.; z. B.

$$\underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al^{VI}O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Alumniumsulfat}}{Al^{VI}(SO_4)''_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

$$\underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al^{VI}O_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} = \underset{\text{Kaliumaluminat}}{K_6Al^{VI}O_6} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Die Oxyde werden nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

1. Durch direkte Vereinigung oder Oxydation. So stellt man z. B. Zinkoxyd dar, indem man Zink an der Luft erhitzt:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Zinkoxyd.}}{ZnO}$$

Desgleichen oxydiren sich direkt beim Erhitzen im O oder an der gewöhnlichen Luft: Schwefel, Phosphor, Arsen, Kalium, Natrium, Magnesium, Blei, Quecksilber, Eisen u. s. f.

2. Durch Berührung mit sauerstoffreichen, denselben leicht abgebenden (d. h. reducirbaren) Körpern. Dieser Vorgang stellt die indirekte Oxydation dar. Solche O abgebende Körper sind Salpetersäure und salpetersaure Salze, übermangansaure Salze u. s. f. So erhält man z. B. das Oxyd des Zinns durch Behandeln desselben mit Salpetersäure, das Oxyd des Eisens, indem man dasselbe mit Salpeter (Kaliumnitrat) schmilzt:

$$\underset{\text{Eisen}}{2Fe} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{2KNO_3} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe^{VI}O_3} + \underset{\text{Kaliumoxyd}}{K_2O} + \underset{\text{Stickstoffoxyd.}}{2NO}$$

3. Man fällt ein beliebiges lösliches Salz durch eine Alkalibasis; es bildet sich dann entweder, wie z. B. bei den Silbersalzen, ein Niederschlag von Oxyd, den man dann nur auf einem

Filter gut auszuwaschen braucht; oder es fällt ein Hydroxyd aus, das man zu seiner Verwandlung in wasserfreies Oxyd waschen und glühen muss. Letzteres ist z. B. der Fall bei der Zersetzung eines Kupfersalzes durch eine Alkalibasis:

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2NaOH} = \underset{\text{Kupferhydroxyd}}{Cu(OH)_2} + \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$

4. Man kann ferner das Oxyd eines Metalls durch Glühen seines Carbonats, Nitrats oder Sulfats erhalten, z. B.

a) $$\underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO_3} = \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

b) $$\underset{\text{Kupfernitrat}}{Cu(NO_3)_2} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3O}$$

c) $$\underset{\text{Aluminiumsulfat}}{Al^{VI}(SO_4)_3} = \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al^{VI}O_3} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{3SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3O}$$

Die Oxyde der Nichtmetalle sind entweder gasförmige oder feste Körper und gehören fast stets zu den sauren Oxyden oder Säureanhydriden.

Die Metalloxyde sind ausnahmslos feste Körper und meistens Basenanhydride oder Oxyde im engeren Sinne. Sie sind in Wasser entweder ganz unlöslich, oder sie werden nur unter Ueberführung in Hydroxyde vom Wasser gelöst (wie die Oxyde der Metalle der Kalium- und Calciumgruppe). Sie sind meistens undurchsichtige pulverige Körper ohne Metallglanz. Mit Ausnahme einiger Superoxyde, z. B. des Mangansuperoxydes, sind sie Nichtleiter der Elektricität. Das V. G. der Oxyde der Leichtmetalle ist höher, das der Schwermetalle niedriger als das V. G. der Metalle selbst. Alle Metalloxyde, welche in der Hitze nicht zersetzt werden, sind schmelzbar, mit Ausnahme des Calciumoxydes, das bisher jeder Temperatur, der man es unterworfen hat, widerstanden hat. Umgekehrt wie die Chloride, die leichter schmelzen als ihre Metalle, sind die Oxyde mit wenigen Ausnahmen weit schwerer schmelzbar als die entsprechenden Metalle. Viele Metalloxyde werden bei verschiedenen Temperaturgraden zersetzt und entweder zu Metallen (wie die Oxyde der edlen Metalle), oder zu niedrigeren Oxydationsstufen (wie z. B. Mangansuperoxyd) reducirt.

Die höheren Metalloxyde werden leicht in niedere Oxyde verwandelt, indem man sie bei mehr oder weniger hohen Temperaturen einem Wasserstoffstrome aussetzt z. B.:

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{2CuO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu''O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Bei einem hohen Wärmegrad verwandelt H die meisten Metalloxyde in Metalle. Man nennt diesen Prozess Reduction

oder Desoxydation der Oxyde. Kohle ist bei Roth- oder Weissgluth ein noch mächtigeres Desoxydationsmittel als H.

Mit Ausnahme der Oxyde der Metalle der Aluminiumgruppe zersetzt Cl alle Metalloxyde, indem es sich mit den Metallen zu Chloriden verbindet und O in Freiheit setzt; z. B.:

| $CaO$ | + | $2Cl$ | = | $CaCl_2$ | + | $O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calciumoxyd | | Chlor | | Calciumchlorid | | Sauerstoff. |

### a. Sauerstoff und Wasserstoff.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem H in zwei Verhältnissen zu:

$H_2O$ Wasserstoffoxyd oder Wasser, und

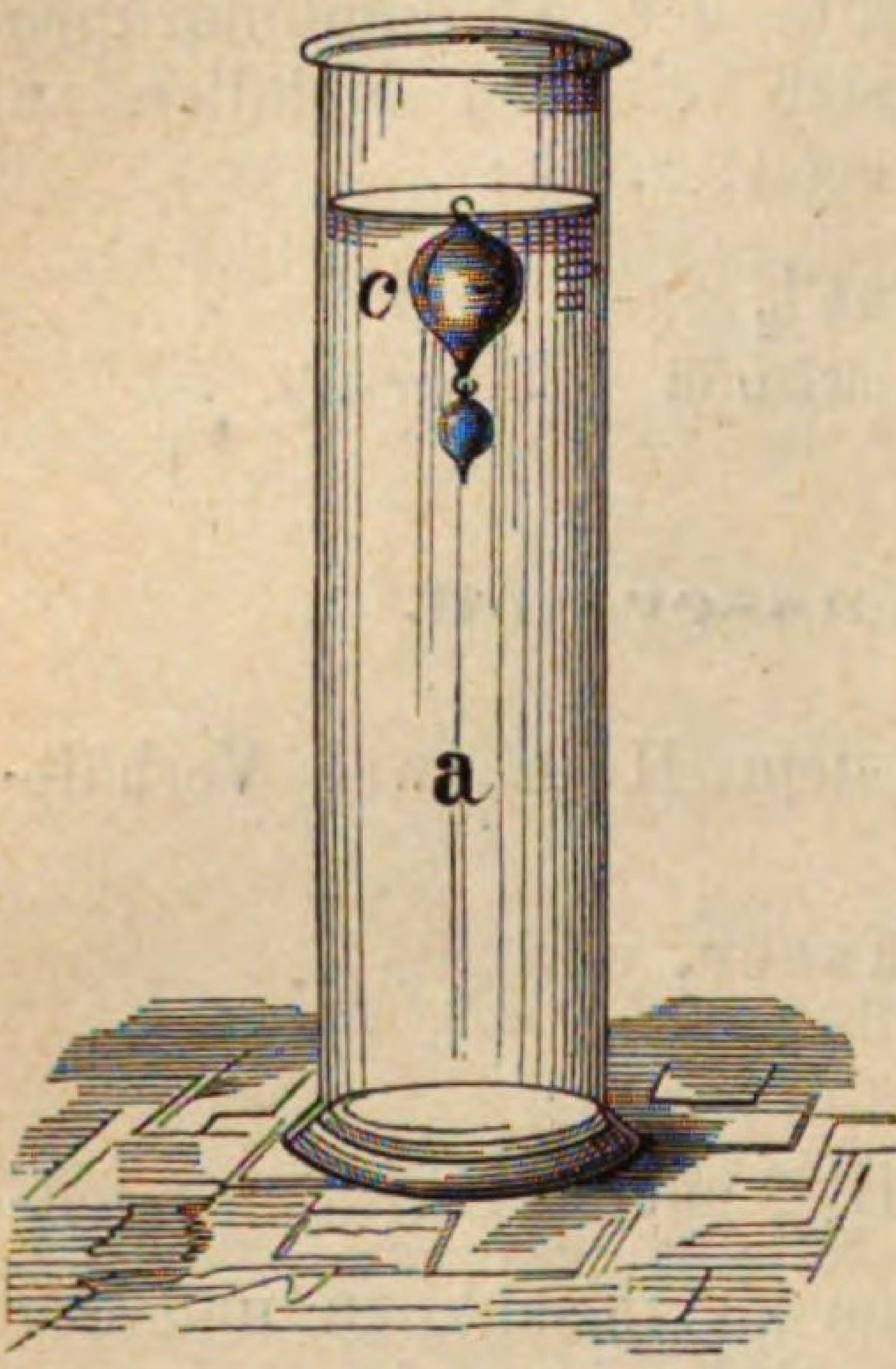
$H_2O_2$ Wasserstoffsuperoxyd.

1. **Wasserstoffoxyd** oder **Wasser**: $H_2O$ oder $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$. Sauerstoffgas und Wasserstoffgas gehen, wenn man sie mischt, an und für sich keine Verbindung ein; durch einen glühenden oder brennenden Körper aber, oder durch Platinschwamm, oder durch den elektrischen Funken erfolgt die Verbindung plötzlich unter starker Detonation und Wärmeentwicklung und Bildung von Wasser.

Das Wasser ist nach den im verschiedensten Sinne angestellten Versuchen (§ 9) folgendermaassen zusammengesetzt: dem Raume nach aus 2 Vol. H und 1 Vol. O; dem Gewichte nach aus 2 Th. H und 16 Th. O, oder 11,1 % des ersteren und 88,9 % des letzteren Gases. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine durchsichtige Flüssigkeit ohne Geschmack, ohne Geruch und ausgenommen in grossen Massen auch ohne Farbe. Das natürliche Wasser zeigt alle Nüancen von gelb, braun oder grün, herrührend von der Anwesenheit verschiedener verunreinigender Substanzen; aber die eigentliche Farbe des Wassers in grossen Massen scheint ein reines schönes Blau zu sein.

Unter 0° C. abgekühlt, wird es fest, es gefriert, wird zu Eis, dehnt sich hiebei beträchtlich (um 1/10) aus, woher es kommt, dass mit Wasser gefüllte Gefässe beim Gefrieren zerspringen. Eis hat ein V. G. von 0,92 und schwimmt daher auf dem Wasser. Schnee ist fein vertheiltes Eis. Das Wasser macht eine Ausnahme von dem allgemein giltigen Gesetz, dass Wärme die Körper ausdehnt und Kälte sie zusammenzieht, weil es sich nur bis zu + 4° zusammenzieht und bei einer niedrigeren Temperatur immer mehr wieder ausdehnt. Am dichtesten ist das Wasser also bei 4° Wärme, d. h. es nimmt bei gleichem Gewichte bei dieser Temperatur den kleinsten Raum ein.

Fig. 25.




Um die Eigenschaft des Wassers, einige Grade über dem Gefrierpunkt ein Dichtigkeits-Maximum zu zeigen, zur Anschauung zu bringen, bringt man den Schwimmer von Glas Fig. 25 c, dessen untere kleinere Abtheilung soviel Quecksilber enthält, dass der ganze Apparat in destillirtem Wasser von +4° zwar völlig untertaucht, aber gerade noch schwimmt, in einen mit eiskaltem Wasser gefüllten Cylinder a. Der Schwimmer sinkt zu Boden, wird bei langsamem Zugiessen von warmem Wasser momentan gehoben, um durch weiteren Zusatz von Wasser schliesslich wieder zu Boden zu fallen.

Die Dichtigkeit des Wassers, die es bei 4° erlangt, wird als Norm genommen, auf die man das V. G. von flüssigen und festen Körpern bezieht. Ein Cubikcent. Wasser bei 4° wiegt 1 Gramm. Das Wasser im Zustande seiner grössten Dichtigkeit ist 770mal schwerer als atmosphärische Luft, bei der Temperatur 0° unter normalem Drucke. Unter dem Normaldrucke von 760$^{mm}$ fängt das Wasser bei 100° an zu sieden, d. h sich in Gas (Wasserdampf) zu verwandeln. Der Wasserdampf nimmt einen 1700mal grösseren Raum ein als das flüssige Wasser. Das V. G. des Wasserdampfs = 9, oder auf Luft bezogen = 0,623; 1 Liter Wasserdampf wiegt 0,8064 Grm. Wird Wassergas unter 100° abgekühlt, so wird es wieder flüssiges Wasser. Geschieht dies in freier Luft, so bilden sich kleine Bläschen und es entsteht sichtbarer Wasserdampf, sogenannter Bläschendampf oder Dunst, Nebel, Wolken, die bei weiterer Abkühlung Tropfen, Regen bilden. Die Verdampfung des Wassers erfolgt bei jeder Temperatur unter dem Siedepunkt (selbst das Eis verdampft) von der Oberfläche aus (Verdunstung). Diese Dampfbildung ist von einer bedeutenden Wärmebindung begleitet. Deshalb und weil die grosse specifische Wärme des Wassers es nöthig macht, dass man viel Wärme zuführen muss, um irgend eine Veränderung in seiner Temperatur herbeizuführen, sind grosse Wassermassen unter allen Breitegraden wichtige Ausgleicher der lokalen Temperatur.

Der Wasserdampf übt wie alle Gase einen Druck aus. Die Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes ist folgende:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bei | — 5° | = | 3,1$^{mm}$ | bei | 20° | = | 17,4$^{mm}$ |
| „ | 0° | = | 4,6 „ | „ | 40° | = | 54,9 „ |
| „ | + 5° | = | 6,5 „ | „ | 60° | = | 148,8 „ |
| „ | 10° | = | 9,1 „ | „ | 80° | = | 354,3 „ |
| „ | 15° | = | 12,7 „ | „ | 100° | = | 760,0 „ |

Wir sehen also, dass die Tension mit steigender Temperatur sehr rasch zunimmt und dass das Sieden dann eintritt, wenn die Spannkraft des Dampfes gleich ist dem Druck der Atmosphäre. Unter höherem Druck als dem einer Atmosphäre wird der Siedepunkt höher als bei 100° liegen, aus der Tension des Dampfes über 100° kann man alsdann den Siedepunkt leicht ersehen. So besitzt Wasserdampf die Tension von

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1,5 Atmosphären bei | 111,7° | 6 Atmosphären bei | 159,2° |
| 2 „ „ | 120,6° | 8 „ „ | 170,8° |
| 4 „ „ | 144,0° | 10 „ „ | 180,3° |

Bei schwächerem Luftdruck, wie auf hohen Bergen oder unter dem Recipienten einer Luftpumpe siedet das Wasser weit unter 100°.*)

Wasser ist ein sehr allgemeines Lösungsmittel für die verschiedensten festen Körper und eine grosse Anzahl von Gasen. Das auf der Erde vorkommende Wasser ist daher nie vollkommen rein, sondern enthält mehr oder weniger gasförmige Stoffe und andere fremde Substanzen aufgelöst. Regenwasser und Schnee im Freien aufgefangen, geben fast reines Wasser, auch das Flusswasser ist ziemlich rein. Das Brunnen- oder Quellwasser ist meistentheils durch aus dem Erdboden aufgelöste Stoffe verunreinigt. Es enthält Kohlensäureanhydrid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat (Gyps), Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, Alkalisalze und organische Substanzen, welche letzteren den Uebergang des Wassers in Fäulniss bewirken. Es verdankt seinen erfrischenden Geschmack dem Kohlensäureanhydrid und den darin enthaltenen Salzen. Das als Trinkwasser dienende Quellwasser soll farblos sein, eine Temperatur von 8 bis 10° C. haben und ausser Kohlensäureanhydrid 0,01—0,03 Proc. feste Bestandtheile enthalten.

Da das Wasser in Städten häufig diesen Anforderungen nicht entspricht, wird es vor seiner Anwendung durch Filtration gereinigt. Grosse Behälter werden zu diesem Zwecke mit abwechselnden Schichten von Sand und Kohle gefüllt und das Wasser gezwungen, dieselben zu durchdringen, bevor es in die einzelnen Zweigleitungen tritt. Beide Filtermittel halten mechanische Beimengungen, die Kohle noch besonders färbende und riechende Stoffe an ihrer Oberfläche zurück. Hat man kleinere Mengen Wasser zu reinigen, so eignet sich dazu eine aus poröser Kohlenmasse gedrechselte Kugel (Kohlenfilter) in deren Inneres ein Kautschukrohr geht. Saugt man am Rohr, so dringt das Wasser durch die Peripherie der Kugel in das Innere und fliesst durch das Rohr aus. Nimmt das Rohr einen tieferen Stand ein, als die Kugel, so wirkt es wie ein Heber und reines Wasser tropft fortwährend ab.

---

*) Um zu zeigen, dass der Siedepunkt vom Drucke abhängig ist, erhitzt man Wasser in einem Glaskolben und erhält es so lange im Sieden, bis der Dampf alle Luft verdrängt hat; hierauf nimmt man das Gefäss vom Feuer und verschliesst es gut durch einen Kork. Das Kochen hört auf, aber fängt wieder stürmisch an, wenn man den Kolben in kaltes Wasser taucht; der Wasserdampf, der das Gefäss erfüllt, wird durch die Abkühlung zu Wasser verdichtet und der Druck dadurch vermindert.

Wasser, welches keine oder nur kleine Mengen von Calciumsalzen enthält, löst Seife ohne Trübung und Zersetzung auf und da sich in solchem Wasser Hülsenfrüchte (Erbsen, Bohnen, Linsen) leicht weich kochen, so nennt man dasselbe weiches Wasser. Wasser dagegen, welches wegen seines Kalkgehaltes die Seife zersetzt und in Flocken abscheidet, und die Hülsenfrüchte mit einer Kalkschicht überzieht, so dass sie dadurch in demselben nicht weichgekocht werden können, nennt man hartes Wasser. Hartes Wasser kann für viele häusliche und gewerbliche Verrichtungen, bei denen Seife verwendet wird, z. B. zum Waschen, zum Entfetten der Wolle, zum Walken der Tuche etc. nicht benützt werden, ferner ist es von nachtheiligem Einfluss beim Bierbrauen, verursacht, wenn es zum Speisen der Dampfkessel benützt wird, durch Kesselsteinbildung eine schnellere Zerstörung der Kesselwände u. s. w. Um die Härte eines Wassers kennen zu lernen, bedient man sich einer weingeistigen Seifenlösung. Dieses Verfahren beruht darauf, dass reines Wasser, mit einer solchen Seifenlösung, geschüttelt, klar bleibt und einen längere Zeit bleibenden Schaum bildet, während in hartem Wasser, weil durch die in diesem enthaltenen Salze die Seife zersetzt wird, ein flockiger Niederschlag (Kalkseife) entsteht und erst auf Zusatz einer grösseren Menge Seifenlösung die erwähnte Schaumbildung eintritt. Aus der Menge der verbrauchten Seifenlösung erfährt man alsdann die Menge der in einem Wasser enthaltenen seifezersetzenden Salze, oder, was dasselbe ist, seine Härte (Härtebestimmung).

Wässer, denen man wegen ihrer Temperatur, oder gewisser in ihnen enthaltenen Stoffe wegen heilkräftige Wirkungen zuschreibt, nennt man Mineralwasser oder Mineralquellen. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an gewissen Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Sauerwasser oder Säuerlinge, wenn sie überschüssiges Kohlensäureanhydrid und Natriumcarbonat (Natronsäuerlinge) oder Eisencarbonat (Eisensäuerlinge oder Stahlwässer) enthalten, Schwefelwasser, wenn sie durch einen Gehalt an Schwefelwasserstoff charakterisirt sind, Bitterwasser, wenn sie vorwaltend Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Natriumsulfat enthalten, u. s. w.

Um chemisch reines Wasser zu erhalten, wird es destillirt, wobei die im Wasser gelösten, nicht flüchtigen Substanzen zurückbleiben. Die Reinheit des destillirten Wassers erkennt man daran, dass dasselbe durch Bariumchlorid und Silbernitrat nicht getrübt wird.

Durch Salzgehalte wird der Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt. Die Temperaturen, bei denen gesättigte Lösungen gefrieren, sind beispielsweise folgende:

| Gesättigte Lösungen von | gefrieren bei |
|---|---|
| Kaliumsulfat | — 1,9° |
| Natriumcarbonat | — 2,0° |
| Kaliumnitrat | — 2,8° |
| Ammoniumchlorid | — 15,4° |
| Ammoniumnitrat | — 16,7° |
| Natriumchlorid | — 21,3° |
| Calciumchlorid (krystallisirt) | — 55,0° |

Es beruhen hierauf die sogenannten Kälte- oder Frostmischungen. Setzen wir z. B. zu Schnee Natriumchlorid, so tritt unter Bindung von Wärme eine Verflüssigung von Schnee und Natriumchlorid ein. Das einmal gebildete Wasser, das mittlerweilen in eine Natriumchloridlösung und zwar eine gesättigte übergegangen ist, kann sich bis unter 0° abkühlen, weil der Erstarrungspunkt einer solchen Lösung erst bei — 21,3° liegt. Hier hört die Temperaturerniederung auf, weil die Verflüssigung still steht.

Umgekehrt wird durch Salzgehalte der Siedepunkt des Wassers erhöht. In nachstehender Tabelle sind die Temperaturen angegeben, bei denen die gesättigten Lösungen verschiedener Salze sieden.

| Gesättigte Lösungen von | sieden bei |
|---|---|
| Ammoniumchlorid | 104,2° |
| Bariumchlorid | 104,3° |
| Natriumchlorid | 108,3° |
| Strontiumchlorid | 117,8° |
| Natriumnitrat | 121,0° |
| Calciumnitrat | 151,0° |
| Calciumchlorid | 179,0° |

Solche Lösungen werden zur Füllung der sogenannten Wasserbäder angewendet, wenn man Substanzen einer 100° C. übersteigenden Temperatur aussetzen will.

Wasser verbindet sich mit vielen Körpern in bestimmten Verhältnissen. Das Wasser erleidet hiebei entweder eine Zersetzung und die Bestandtheile des Wassers bilden dann einen integralen Theil des zusammengesetzten Molecüls, d. h. es entsteht eine wahre chemische Verbindung oder Atom-Verbindung oder es tritt unmittelbar in die Verbindung ein und besteht in derselben selbständig als Wasser, d. h. die Wassermolecüle sind dem Molecül der Verbindung nur äusserlich hinzugefügt; es entsteht eine Molecülverbindung. Wasser, welches einen integralen Bestandtheil des Molecüls eines zusammengesetzten Körpers bildet und erst in dem Augenblicke des Erhitzens desselben sich aus seinen Bestandtheilen bildet, nennt man Constitutionswasser. Wasser dagegen, welches sich mit den Körpern als Anhängsel verbunden hat, nennt man Krystallwasser oder Hydratwasser; 1 Molecül desselben bezeichnet man häufig mit aq. (von aqua = Wasser).

Ersteres ist der Fall, wenn z. B. gebrannter Kalk: $CaO$, mit Wasser: $H_2O$, gemischt wird; es bildet sich Calciumhydroxyd: $Ca(OH)_2$. Ebenso verbindet sich Schwefelsäureanhydrid: $SO_3$, mit Wasser: $H_2O$, zu $H_2SO_4$. Das letztere ist besonders dann der Fall, wenn Salze mit Wasser zusammenkommen. Zum Beispiel bildet gebrannter Gyps: $CaSO_4$, mit Wasser gemischt eine feste Masse von gewässertem Calciumsulfat oder wasserhaltigem Gyps: $CaSO_4 . 2H_2O$. Kupfersulfat: $CuSO_4$, mit Wasser gemischt, bildet sogleich gewässertes Kupfersulfat oder blauen Kupfervitriol: $CuSO_4 . 5H_2O$.

Salze von grossem Krystallwassergehalt haben die Eigenschaft, einen Theil dieses Wassers an trockner Luft zu verlieren und zu einem weissen Pulver zu zerfallen. Man nennt dieses Zerfallen verwittern; es geschieht z. B. bei der krystallisirten Soda: $Na_2CO_3 . 10$ aq. Beim Erhitzen lösen sich solche Salze in ihrem Kry-

stallwasser und scheinen zu schmelzen, bis das Wasser verdampft ist und der Körper nimmt dann den festen Zustand wieder an, indem er in der That erst bei einer bedeutend höheren Temperatur wirklich schmilzt. Diese scheinbare Schmelzung nennt man, im Gegensatze zur wahren, als feurigen Fluss bezeichneten Schmelzung, den wässrigen Fluss.

Den Gegensatz zu den verwitternden Körpern bilden die zerfliesslichen, welche das in der Luft enthaltene Wasser anziehen und sich darin lösen; man sagt dann: sie zerfliessen, z. B. Calciumchlorid, Pottasche u. s. w.

Das Wasser dient als Lösungsmittel sehr vieler Körper. Der Wasserdampf hat zahlreiche Anwendung gefunden, eine der wichtigsten ist die als bewegende Kraft (Motor).

**2. Wasserstoffsuperoxyd, Wasserstoffdioxyd oder oxydirtes Wasser:** $H_2O_2$ oder $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}$, entsteht in allen Fällen, in welchen Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser ozonisirt wird. Man erhält die Verbindung, wenn man Bariumsuperoxyd bei Gegenwart von Wasser und bei niedriger Temperatur durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$\underset{\text{Bariumsuperoxyd}}{BaO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Bariumchlorid}}{BaCl_2} + \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd.}}{H_2O_2}$$

Das nebenbei entstandene Bariumchlorid wird entweder durch ein Fällungsmittel oder durch Auskrystallisiren entfernt und das überschüssige Wasser lässt man unter der Luftpumpe entweichen, da bei Anwendung von Wärme das Superoxyd in Wasser und O zersetzt wird. In möglichst reinem Zustande ist es eine syrupdicke Flüssigkeit von schrumpfend bitterem Geschmacke und eigenthümlichem Geruch, welche die Haut angreift. Es ist die sauerstoffreichste Verbindung (94%), oxydirt die meisten Metalle und niedrigern Oxyde und bleicht Farbstoffe. Das Wasserstoffsuperoxyd erstarrt selbst bei einer Temperatur von $-30^0$ noch nicht. Gewisse Körper zerlegen das Wasserstoffsuperoxyd in O und Wasser, ohne selbst an der Reaction Theil zu nehmen. Eine derartige rein katalytische Wirkung übt z. B. Silber und Platin in Pulverform.

Gewisse Oxyde geben in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd ihren O ab, wobei letztere Verbindung ebenfalls reducirt wird. Bringt man z. B. Silberoxyd zu Wasserstoffsuperoxyd, so beginnt sogleich Sauerstoffentwicklung, während ersteres in metallisches Silber, letzteres in Wasser verwandelt wird.*)

$$\underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Silberoxyd}}{Ag_2O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Silber}}{2Ag} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2O}$$

Auf Kaliumjodid wirkt Wasserstoffsuperoxyd nicht ein. Setzt man aber einige Tropfen Eisenvitriollösung, welche für sich ebenfalls ohne Einwirkung auf Kaliumjodid ist, hinzu, so wird sofort J ausgeschieden, welches durch Stärkekleister sichtbar wird. Auf diese Weise kann man Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.

---

*) Für die Reactionen mit Silber und Silberoxyd etc. genügt eine Auflösung von $BaO_2$ in kalter verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche nicht mehr sauer ist.

Das zusammengesetzte Radical des Wasserstoffsuperoxydes: (HO)', gewöhnlich Hydroxyl genannt, ist einwerthig und kann in einer grossen Menge von Reactionen für Cl und die verwandten Körper ausgetauscht werden.

Die einzige technische Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes ist die, dass man mit demselben schwarz gewordene Oelgemälde wieder hergestellt hat; als Bleichmittel für Leinwand u. dgl. hat es sich nicht bewährt.

## b. Sauerstoff und die Elemente der Chlorgruppe.

### α) Sauerstoff und Chlor.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Chlors sind folgende:

| Oxyde: | Oxysäuren: |
|---|---|
| $Cl_2O$ Unterchlorigsäureanhydrid; | $HClO$ Unterchlorige Säure; |
| $Cl_2O_3$ Chlorigsäureanhydrid; | $HClO_2$ Chlorige Säure: |
| $ClO_2$ Chlorperoxyd; | ——— |
| $(Cl_2O_5)$ Chlorsäureanhydrid; | $HClO_3$ Chlorsäure; |
| $(Cl_2O_7)$ Ueberchlorsäureanhydrid; | $HClO_4$ Ueberchlorsäure. |

Die eingeklammerten Formeln sind hypothetisch und aus der gegebenen Zusammensetzung der Säuren abgeleitet.

Keine dieser Verbindungen entsteht auf directem Wege und sie haben sämmtlich keine grosse Beständigkeit, wiewohl die Art ihrer Zersetzung eine mehrfache ist. Die Säuren enthalten sämmtlich 1 At. H; sie sind also monohydrisch.

### 1. Unterchlorigsäureanhydrid, unterchlorige Säure und ihre Salze.

**Unterchlorigsäureanhydrid** oder **Chlormonoxyd**: $Cl_2O$, bereitet man, indem man über Quecksilberoxyd, das sich in einer durch Eis abgekühlten Röhre befindet, trockenes Chlorgas leitet:

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd.}}{HgO} + \underset{\text{Chlor.}}{4Cl} = \underset{\text{Unterchlorigsäureanhydrid.}}{Cl_2O} + \underset{\text{Quecksilberchlorid.}}{HgCl_2}$$

Das Unterchlorigsäureanhydrid ist ein röthlichgelbes Gas von chlorähnlichem Geruch, welches sich bei $-10°$ zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtet. Bei geringer Temperaturerhöhung und zuweilen ohne äussere Ursache wird es unter der heftigsten Explosion zersetzt. Es wirkt bleichend und ist ein kräftiges Oxydationsmittel.

**Unterchlorige Säure**: $HClO$ oder $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O$. Sowohl das gasförmige, als das flüssige Anhydrid löst sich in Wasser, indem es sich zersetzt und in unterchlorige Säure übergeht:

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO.$$

Die wässerige unterchlorige Säure hat eine gelbliche Farbe und einen süssen chlorähnlichen Geruch. Sie zersetzt sich im Lichte und in der Wärme in Chlorgas und Chlorsäure. Sie ist wie das Anhydrid ein starkes Bleich- und Oxydationsmittel. Chlorwasserstoffsäure zersetzt die unterchlorige Säure unter Bildung von Cl:

$$HClO + HCl = H_2O + 2Cl.$$

**Hypochlorite** oder **unterchlorigsaure Salze**: $M'ClO$ oder $\left.\begin{matrix}M'\\Cl\end{matrix}\right\}O$. Reine unterchlorigsaure Salze bereitet man durch Sättigung der unterchlorigen Säure mit Metallhydroxyden. Mit Chloriden gemengt, erhält man die Hypochlorite, wenn man Chlorgas in kalte Lösungen der Hydroxyde gewisser Metalle, oder durch Wasser, worin Metalloxyde suspendirt sind, leitet:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Kaliumhypochlorid}}{KClO} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Auf die angegebene Weise werden Hypochlorite als Bleichsalze und zum Zwecke der Desinfection fabrikmässig dargestellt. Unter ihnen sind das Kaliumhypochlorit (Iavelle'sche Lauge) und das Calciumhypochlorit (Hauptbestandtheil des Chlorkalks) die wichtigsten.

Die Hypochlorite setzen unter dem Einflusse von Schwefelsäure und selbst von Kohlensäureanhydrid Unterchlorigsäureanhydrid in Freiheit:

$$\underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(ClO)'_2} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO_2} = \underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Unterchlorigsäureanhydrid.}}{Cl_2O}$$

Da die atmosphärische Luft Kohlensäureanhydrid enthält, so charakterisiren sich die Hypochlorite an der Luft durch den an Cl erinnernden Geruch. Die Hypochlorite sind sehr veränderlich, weniger so, wenn sie freies Alkali enthalten. Sie wirken als Bleichmittel; ihre Wirkung wird aber bedeutend gehoben, wenn man ihre Lösungen ansäuert, wobei sich unterchlorige Säure mit etwas Cl gemischt entwickelt. Durch Kochen ihrer Lösung werden sie in Chloride und Chlorate zerlegt:

$$\underset{\text{Kaliumhypochlorit}}{3KClO} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{2KCl} + \underset{\text{Kaliumchlorat.}}{KClO_3}$$

## 2. Chlorigsäureanhydrid, Chlorige Säure und ihre Salze.

**Chlorigsäureanhydrid** oder **Chlortrioxyd**: $Cl_2O_3$, wird durch Reduktion aus der Chlorsäure dargestellt, indem man salpetrige Säure auf Chlorsäure einwirken lässt:

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{2HNO_2} + \underset{\text{Chlorsäure}}{2HClO_3} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlorigsäureanhydrid.}}{Cl_2O_3}$$

Statt fertige Chlorsäure und salpetrige Säure oder ihr Anhydrid zu nehmen, nimmt man in der Praxis eine Mischung von Kaliumchlorat, Salpetersäure und Arsenigsäureanhydrid.

Clorigsäureanhydrid bildet ein tiefgrüngelbes Gas von stechendem, chlorähnlichem Geruche; es zersetzt sich bei 60° unter Explosion in Cl und O. Es löst sich leicht in Wasser, indem es chlorige Säure bildet:

$$Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2.$$

**Chlorige Säure:** $HClO_2$ oder $\left.\begin{matrix}H\\ClO\end{matrix}\right\}O$, kann, wie eben erwähnt wurde, durch Einleiten ihres Anhydrids in Wasser gebildet werden oder durch Einwirkung verdünnter Säuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, auf chlorigsaure Salze:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | + | $Pb(ClO_2)_2$ | = | $PbSO_4$ | + | $2HClO_2$. |
| Schwefelsäure | | Bleichlorit | | Bleisulfat | | Chlorige Säure. |

Die Säure ist eine grünlich-gelbe Flüssigkeit von stark bleichenden und oxydirenden Eigenschaften.

**Chlorite oder chlorigsaure Salze:** $M'ClO_2$ oder $\left.\begin{matrix}M'\\ClO\end{matrix}\right\}O$. Die Salze der Alkalien werden durch Vermischen der Säure mit den Lösungen der Alkalihydroxyde erhalten. Sie sind löslich, krystallisirbar, farblos und von bleichender Wirkung. Die unlöslichen Salze des Silbers, Bleis und anderer Metalle werden durch doppelte Zersetzung erhalten:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $AgNO_3$ | + | $KClO_2$ | = | $KNO_3$ | + | $AgClO_2$ |
| Silbernitrat | | Kaliumchlorit | | Kaliumnitrat | | Silberchlorit. |

Die Chlorite werden wie die Hypochlorite durch Kohlensäureanhydrid zersetzt.

## 3. Chlorperoxyd: $ClO_2$.

Man erhält diese Verbindung, wenn man pulverisirtes Kaliumchlorat in kalt gehaltene Schwefelsäure einträgt und das Gemisch bei Lampenlicht und mit Vermeidung organischer Körper (Kork) im Wasserbade erwärmt.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3KClO_3$ | + | $2H_2SO_4$ | = | $KClO_4$ | + | $2KHSO_4$ | + | $H_2O$ | + | $2ClO_2$ |
| Kaliumchlorat | | Schwefelsäure | | Kaliumperchlorat | | Saures Kaliumsulfat. | | Wasser | | Chlorperoxyd. |

Das Chlorperoxyd bildet ein hellgelbes, gewürzhaft riechendes, condensirbares Gas. Es zersezt sich beim Lichte und beim Erwärmen mit einer Feuererscheinung und so starker Detonation, dass seine Darstellung die grössten Vorsichtsmassregeln erfordert. Wasser löst sein mehrfaches Volumen davon auf; die Lösung enthält aber dann chlorige Säure und Chlorsäure. Das Chlorperoxyd zerfällt nämlich mit Wasser in diese beiden Säuren nach der Gleichung:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $2ClO_2$ | + | $H_2O$ | = | $HClO_2$ | + | $HClO_3$ |
| Chlorperoxyd | | Wasser | | Chlorige Saure | | Chlorsäure, |

## 4. Chlorsäure und ihre Salze.

Das Chlorsäureanhydrid, welches $Cl_2O_5$ sein würde, ist nicht bekannt.

**Chlorsäure:** $HClO_3$ oder $\left.\begin{matrix}H\\ClO_2\end{matrix}\right\}O$. Die Säure wird aus dem Bariumchlorat durch Zersetzen desselben mittelst Schwefelsäure dargestellt:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ba(ClO_3)_2$ | + | $H_2SO_4$ | = | $BaSO_4$ | + | $2HClO_3$. |
| Bariumchlorat | | Schwefelsäure | | Bariumsulfat | | Chlorsäure. |

Die Lösung der Chlorsäure wird durch Filtration vom unlöslöslichen Bariumsulfat getrennt und durch Verdunstung im leeren Raum concentrirt.

Die Chlorsäure ist eine schwach gelblich gefärbte, syrupdicke sauerschmeckende, fast geruchlose Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen sehr leicht zersetzt. Sie röthet zuerst Lakmus und bleicht es dann vollständig. Trockene Pflanzenstoffe, als Papier etc. mit ihr befeuchtet, entzünden sich beim Trocknen. Absoluter Alkohol entzündet sich beim Zusammenbringen mit concentrirter Chlorsäure. Mit Salzsäure zusammengebracht zerlegt sich die Chlorsäure in Wasser und Chlor:

$$HClO_3 + 5HCl = 3H_2O + 6Cl.$$

**Chlorate oder chlorsaure Salze:** $M'ClO_3$ oder $\left.\begin{matrix}M'\\ClO_2\end{matrix}\right\}O$.
Clorsaure Alkalien bereitet man durch Einleiten von Cl in eine Lösung von Kalium- (Natrium-) Hydroxyd und Kochen der entstehenden Flüssigkeit. Es entsteht zunächst Kaliumchlorid und Kaliumhypochlorit, welches letztere durch das Kochen in Kaliumchlorid und Kaliumchlorat zerfällt (s. Hypochlorite).

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KHO} + \underset{\text{Chlor}}{6Cl} = \underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{5KCl} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Man trennt das Kaliumchlorat von dem Kaliumchloride durch Krystallisation. Die übrigen chlorsauren Salze werden wie das Kaliumchlorat durch Einleitung von Cl in eine Lösung der Hydrooxyde oder durch Sättigung der Chlorsäure mit Basen erhalten.

Alle Chlorate sind in Wasser löslich. Sie unterscheiden sich von den Hypochloriten und Chloriten dadurch, dass sie nicht bleichend wirken, bevor man ihnen eine Säure zusetzt. Die Chlorate verpuffen auf glühenden Kohlen und befördern die Verbrennung in Folge der grossen Menge O, die bei ihrer Zersetzung frei wird. In der Wärme zersetzen sie sich in Chlorite und O, oder in Oxyde, O und Cl. Schmelzende Chlorate sind desshalb kräftige Oxydationsmittel. Gemische von Chloraten mit brennbaren Körpern, wie Schwefel, Schwefelantimon und Zucker explodiren heftig, wenn man sie erhitzt oder durch Reiben oder Schlagen erschüttert. Durch starke Säuren werden sie ebenfalls zersetzt und als Zersetzungsproducte treten auf: unterchlorige und chlorige Säure; bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure ist die Zersetzung von Detonation und Feuererscheinung begleitet.

Um die Zersetzung der chlorsauren Salze zu zeigen, nehme man geringe Mengen (2—3 Centigrm.) von Kaliumchlorat, reibe sie langsam und mische sie vorsichtig mit Schwefel oder Kohle. Man wickelt von dieser Mischung eine Messerspitze voll einfach in dünnes Papier ein, legt dieses auf eine harte Unterlage, Ambos, und schlägt kräftig mit dem Hammer darauf. — Befeuchtet man Kaliumchlorat mit Alkohol und giesst einige Tropfen Schwefelsäure darauf, so wird die Chlorsäure abgeschieden und entzündet den Alkohol, welcher mit weisser Flamme verbrennt.

## 5. Ueberchlorsäure und ihre Salze.

Das Ueberchlorsäureanhydrid, welches $Cl_2O_7$ sein würde, ist nicht bekannt.

**Ueberchlorsäure:** $HClO_4$ oder $\left.\begin{matrix}H\\ClO_3\end{matrix}\right\}O$, entsteht bei der Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat, wenn man in dem Augenblicke, wo die Gasentwickelung schwächer wird, die Zersetzung jenes Salzes unterbricht. Man erhält dadurch ein Gemenge von Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat:

$$\underset{\text{Kaliumchlorat}}{2KClO_3} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Kaliumperchlorat}}{KClO_4} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{2O}$$

Die beiden Salze trennt man durch Krystallisation; aus dem Kaliumperchlorat erhält man durch Destilliren mit Schwefelsäure die Ueberchlorsäure mit 1 Molecül Wasser verbunden als weisse krystallinische Masse, welche sich beim Erhitzen in einer Retorte bei 110° in weisse, stark nach Cl riechende Dämpfe verwandelt, die sich in der Vorlage in eine gelbliche, bewegliche Flüssigkeit condensiren. Diese Flüssigkeit ist die normale Ueberchlorsäure: $HClO_4$. Da sie die atmosphärische Feuchtigkeit begierig anzieht und leicht explodirt, so muss man sie in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahren. Ein Tropfen Ueberchlorsäure auf Papier oder Holz gebracht, explodirt sogleich unter Lichterscheinung. Giesst man sie tropfenweise in Wasser, so hört man, während sich die Flüssigkeit zugleich erwärmt, ein zischendes Geräusch. Die Lösungen der Ueberchlorsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig und haben den Charakter einer starken Säure. Sie haben keine bleichende Wirkung.

**Perchlorate oder überchlorsaure Salze:** $MClO_4$ oder $\left.\begin{matrix}M'\\ClO_3\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Sättigen der Ueberchlorsäure mit Metallen, Oxyden oder Hydroxyden:

$$\underset{\text{Ueberchlorsäure}}{2HClO_4} + \underset{\text{Bariumhydroxyd}}{Ba(OH)_2} = \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Bariumperchlorat.}}{Ba(ClO_4)_2}$$

Kaliumperchlorat ist in Wasser wenig löslich; aber im Allgemeinen sind die überchlorsauren Salze lösliche, krystallinische, zerfliessliche Salze, die mit geringerer Heftigkeit verpuffen wie die Chlorate. Von letzteren sind die Perchlorate dadurch leicht zu unterscheiden, dass sie beim Behandeln mit Schwefelsäure farblos bleiben, während die Chlorate zersetzt werden und eine gelbe Färbung annehmen.

### β) Sauerstoff und Brom, Jod und Fluor.

Unsere Kenntniss der Sauerstoffverbindungen des Br und J ist sehr unvollkommen.

Die der Chlorsäure analoge **Bromsäure:** $HBrO_3$ und ihre Verbindungen sind ziemlich genau bekannt. Die **unterbromige Säure:** $HBrO$ ist als verdünnte wässerige Lösung, die **Ueberbromsäure:** $HBrO_4$ als farblose ölige Flüssigkeit bekannt. Aber in Bezug auf bromige Säure und auf die Säureanhydride des Broms ist nichts festgestellt.

Von den Sauerstoffverbindungen des J sind nur **Jodsäure:** $HJO_3$ und **Ueberjodsäure:** $HJO_4$ und ihre **Anhydride:** $J_2O_5$ und $J_2O_7$ wohlbekannt.

Die Säuren des Br und J sind nach Bildung und Eigenschaften den Säuren des Cl höchst ähnlich.

Verbindungen zwischen O und Fl sind noch nicht bekannt.

V. Erkennung. Sauerstoff ist daran zu erkennen, dass ein glimmender Holzspahn in demselben wieder zum hellen Aufflammen kommt. O tritt auf beim Glühen von Superoxyden, Metallsäuren und ihren Salzen, Chloraten und Nitraten, sowie beim Erwärmen der Superoxyde und Metallsäuren mit Schwefelsäure, sein Auftreten ist charakteristisch für die Anwesenheit dieser Verbindungen.

Chlorate werden von Silberchlorid nicht gefällt (Unterschied von Chloriden). Alle Chlorate verpuffen auf Kohle geglüht und hinterlassen einen neutral reagirenden Rückstand von Metallchlorid.

Bromate und Jodate verhalten sich den Chloraten analog.

VI. Entdeckung. Der Sauerstoff wurde 1774 fast gleichzeitig von Scheele und Priestley als Bestandtheil der atmosphärischen Luft entdeckt und von ersterem aus Braunstein, von letzterem aus Quecksilberxyd dargestellt. Lavoisier erkannte 1775 seine Bedeutung für den Verbrennungsprozess. Das Ozon wurde 1840 von Schönbein in Basel entdeckt.

## Schwefel. Sulphur. S.

A. G. = 32; V. G. = 1,97—2,05.

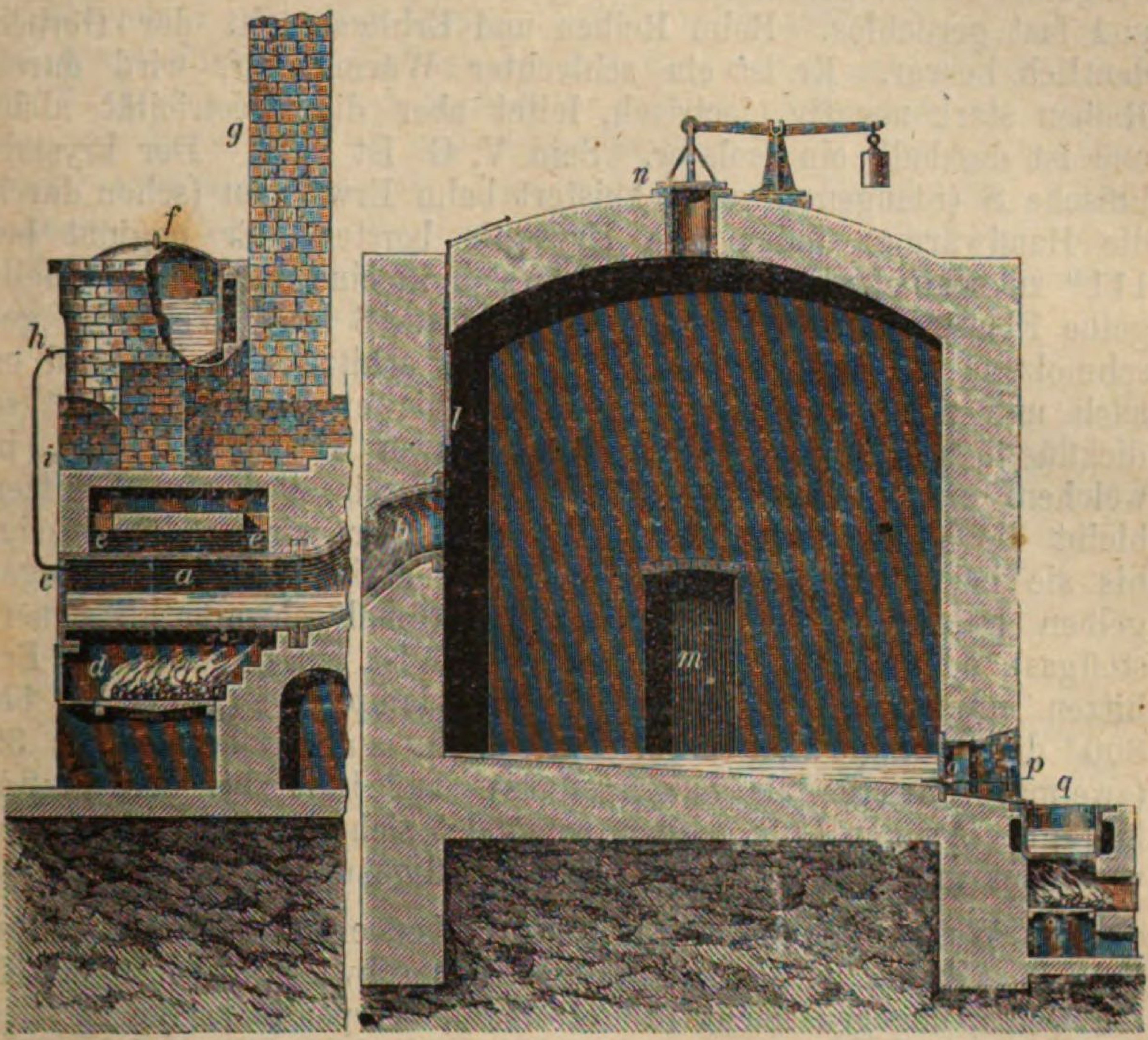
I. Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet. Gediegen findet er sich sowohl in rhombischen Oktaëdern krystallisirt, als auch in krystallinischen Massen im Kalkstein, Gyps eingesprengt und häufig gemengt mit erdigen Bestandtheilen. Besonders reich an gediegenem S sind Sicilien, Polen und Kroatien. Er kommt ferner in Verbindung mit verschiedenen Metallen vor, mit denen er Sulfide bildet, welche die mineralogischen Namen Kiese, Blenden und Glanze führen (Bleiglanz: PbS, Eisenkies: $FeS_2$, Zinkblende: ZnS), mit O und Metallen verbunden in den Sulfaten oder schwefelsauren Salzen, von denen das Calciumsulfat (Gyps) und das Bariumsulfat (Schwerspath) grosse und sehr verbreitete Lager bilden. Auch findet er sich mit H verbunden als Schwefelwasserstoff in vielen Mineralquellen. Ausserdem findet er sich, aber stets in Verbindung, noch in vielen pflanzlichen und in allen thierischen Organismen und in Folge dessen auch in vielen aus den Pflanzen und Thieren abstammenden Verbindungen.

II. Gewinnung. Der gediegen vorkommende S wird von den erdigen Beimengungen, mit welchen er meistens verunreinigt ist, durch mehrmaliges Umschmelzen oder durch Destilliren befreit. Der auf solche Weise gereinigte S, welcher noch bis zu 10 Procent fremdartiger Bestandtheile enthält, wird entweder in Blöcken als Rohschwefel in den Handel gebracht oder durch Destillation oder Sublimation nochmals gereinigt, wobei er entweder als Stangenschwefel oder in der Form eines gelben Pulvers: der Schwefelblumen, erhalten wird. Den Schwefelblumen haften stets kleine Mengen Schwefelsäure an, von welcher sie durch Waschen mit Wasser befreit werden können.

Der zur Raffination des Rohschwefels dienende Apparat, Fig. 26, besteht aus einem gusseisernen Cylinder a, der von den Feuergasen umspült wird und dessen gebogener Hals bei b in eine gemauerte Kammer ragt, welche

mit Eingangsthür m, Sicherheitsventil n und Abzapfvorrichtung o p nach Behälter q versehen ist. Rohr b kann durch Schieber l verschlossen werden, die Feuergase ziehen bei e e unter den Vorwärmer f und von da zur Esse g. Vorwärmer und Cylinder sind durch die mit Hahn versehene Röhre h i verbunden, durch welche der nach f eingetragene und geschmolzene Rohschwefel nach a gelangt. Der in die Kammer gelangende Schwefeldampf wird, so lange er noch mit kalter Luft in Berührung ist, zu einem feinen gelben Pulver (Schwefel-

Fig. 26.




blumen) verdichtet: er wird sublimirt. Die Wände der Kammer werden in Folge der Verdichtung der Schwefeldämpfe nach einiger Zeit so warm, dass der S zu schmelzen beginnt und sich auf dem Boden der Kammer als flüssiger S ansammelt. Dieser wird hierauf in schwach conische Formen gegossen, worin er zu Stangenschwefel erstarrt. Will man blos Schwefelblumen erhalten, so muss man jede Erhitzung der Verdichtungskammer über 108° vermeiden.

In Gegenden, in welchen Schwefelmetalle in grosser Menge vorkommen, werden auch diese zur Gewinnung des S verwendet. Aus Schwefelkies (Eisendisulfid) z. B. kann der S durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen gewonnen werden, gerade wie man unter ähnlichen Bedingungen O durch Erhitzen von Mangansuperoxyd erhält:

$$\underset{\text{Eisendisulfid}}{3FeS_2} = \underset{\text{Eisentetrasulfid}}{Fe_3S_4} + \underset{\text{Schwefel.}}{2S}$$

III. Eigenschaften und Anwendung. Der Schwefel kommt in drei allotropischen Zuständen vor: 1) als octaëdrischer Schwefel, 2) als prismatischer Schwefel, und 3) als amorpher Schwefel. Er ist dimorph.

1. Octaëdrischer Schwefel. Der octaëdrische oder gewöhnliche Schwefel ist ein spröder, fester Körper von citronengelber Farbe, geschmacklos wegen seiner Unlösbarkeit in Wasser, und fast geruchlos. Beim Reiben und Erhitzen tritt der Geruch deutlich hervor. Er ist ein schlechter Wärmeleiter, wird durch Reiben stark negativ electrisch, leitet aber die Electricität nicht und ist desshalb ein Isolator. Sein V. G. ist 2,05. Der krystallinische S (Stangenschwefel) knistert beim Erwärmen (schon durch die Handwärme), indem die Krystalle bersten. Er beginnt bei 111° zu schmelzen und verwandelt sich in eine dünnflüssige, hellgelbe Flüssigkeit, die leichter als der feste S ist. Wenn der geschmolzene S langsam über 120° hinaus erhitzt wird, so wird er nach und nach braunroth und zäher, bis er bei etwa 250° so dickflüssig wird, dass er nur mehr schwer aus dem Gefäss, in welchem er sich befindet, fliesst. Bei noch stärkerem Erhitzen bleibt die Masse zwar braunroth, wird aber wieder dünnflüssig, bis sie bei 220° zu sieden beginnt und sich in einen orangegelben Dampf, dessen V. G. = 96*) (6mal schwerer als Sauerstoffgas), oder, auf Luft bezogen = 6,6 ist. Bei stärkerem Erhitzen nimmt das V. G. des Schwefeldampfes ab, bis er bei 800° die normale Dichte erlangt, d. h. auf H bezogen = 32 (zweimal schwerer als Sauerstoffgas), auf Luft bezogen = 2,2 beträgt. An der Luft erhitzt, entzündet sich der S bei 260° und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid.

In Wasser ist der S, wie bereits oben erwähnt wurde, unlöslich, in Alkohol und Aether löst er sich schwierig, ebenso in fetten Oelen, dagegen leicht in Petroleum, Terpentinöl, Benzin und Chlordisulfid, am leichtesten in Schwefelkohlenstoff, welcher bei seinem Siedepunkt auf 100 Theile 73 Theile S aufnimmt. Aus diesen Lösungen krystallisirt der S in gelben, durchsichtigen, wachsglänzenden, rhombischen Oktaëdern.

2. Prismatischer Schwefel. Wird S in einem Tiegel geschmolzen, nach dem Erkalten und Erstarren der obern Decke diese durchstossen, und der im Innern befindliche, flüssige S ausgegossen, so bleibt an den Wänden des Tiegels eine Schicht von schön ausgebildeten Krystallen in der Form von monoklinen Prismen zurück, welche ein V. G. von 1,98 besitzen und in Schwefelkohlenstoff u. s. w. leicht löslich sind. Diese Krystalle sind An-

---

*) Bei dieser Temperatur würde das gasförmige Schwefelmolecül aus 6 Atomen bestehen.

fangs hellgelb, glänzend, durchsichtig; sie werden aber bald mattgelb und undurchsichtig, es bilden sich auf ihnen kleine mikroskopische Krystalle von der Form des gewöhnlichen S und endlich gehen sie ganz in diesen über.

3. Amorpher oder plastischer Schwefel. Giesst man bis nahe zu seinem Siedepunkt erhitzten S rasch in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser, so bildet er eine gelblich-braune, weiche, fadenziehende, amorphe Masse, welche plastisch ist und deshalb zur Herstellung von Formen benutzt wird. Der amorphe S besitzt ein V. G. von 1,95, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, bleibt aber nur kurze Zeit, oft nur einige Stunden weich und wird darauf wieder hart und gelb; es bilden sich kleine gelbe Punkte, welche mikroskopische Krystalle von der Form des gewöhnlichen S sind. Auf 100° erhitzt, geht diese Veränderung augenblicklich vor sich, wobei Wärme frei wird.

Wenn man den S aus einigen seiner Verbindungen abscheidet, so erscheint er als ein feines, weissgelbliches Pulver, welches Schwefelmilch genannt wird. Gewöhnlich wendet man zur Bereitung der Schwefelmilch das Kaliumpentasulfid an:

$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S.$$

| Kaliumpentasulfid | Chlorwasserstoffsäure | Kaliumchlorid | Schwefelwasserstoff | Schwefel. |
|---|---|---|---|---|

Der S wird angewendet zur Fabrikation der Schwefelsäure, des Schiesspulvers, der Schwefelhölzer, Schwefelfäden, zum Einpudern der Weinstöcke bei der Traubenkrankheit, zum Vulkanisiren des Kautschuks und der Gutta Percha, sowie in der Medicin als innerliches und äusserliches Mittel. Vermöge seiner Eigenschaft, brennend der atmosphärischen Luft den O rascher und vollständiger als ein anderer Körper zu entziehen und dabei eine Gasart, Schwefligsäureanhydrid, zu bilden, welche das Verbrennen anderer Körper nicht unterhält, kann brennender S als feuerlöschendes Mittel benutzt werden, namentlich bei Kaminbränden.

IV. Verbindungen. Der S kann sich direct mit der grossen Mehrzahl der Elemente verbinden. Die Vereinigung ist wie beim O häufig von einer Feuererscheinung begleitet. Siedet man z. B. S in einem Glaskolben und bringt, wenn der Kolben bis fast an die Mündung mit Schwefeldampf erfüllt ist, einen Streifen dünnes Kupferblech (zuvor etwas erwärmt, damit sich kein S an ihm condensirt) hinein, so vereinigt sich der S mit dem Kupfer unter purpurrother Feuererscheinung.

Der S ist in seinem chemischen Verhalten Stellvertreter des O. Die beiden Elemente, obgleich ihren gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften nach sehr verschieden, entsprechen einander genau durch die Natur der Verbindungen, die sie bilden. In der

grossen Mehrzahl von Beispielen sind da, wo durch Zusatz von O Sauerstoffverbindungen entstehen, auch analoge Schwefelverbindungen durch Zusatz von S zu gewinnen.

Man nennt die Schwefelverbindungen mit Ausnahme der Verbindungen des S mit O im Allgemeinen **Sulfide**. Sie werden den Sauerstoffverbindungen analog eingetheilt und benannt; es gibt also vier den vier Oxydklassen entsprechende Klassen von Sulfiden:

1) Die **basischen Sulfide**, den basischen Oxyden entsprechend;
2) die **sauren Sulfide**, den sauren Oxyden entsprechend;
3) die **indifferenten Sulfide**, den indifferenten Oxyden entsprechend;
4) die **salzartigen Sulfide**, den salzartigen Oxyden entsprechend.

Die Sulfide können dargestellt werden:

1) Durch Erhitzen mit S. Dies ist die allgemeinste Methode Auf diese Weise wird gewöhnlich das zur Bereitung des Schwefelwasserstoffs gebrauchte Schwefeleisen dargestellt:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Eisensulfid.}}{Fe''S}$$

Desgleichen verwandeln sich Kohlenstoff, Arsen, Antimon, Kupfer, Zinn und fast alle anderen Metalle beim Zusammenschmelzen mit S oder beim Glühen in Schwefeldampf in Sulfide.

2. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Hydroxyde. Bei den löslichen Hydroxyden tauscht der S des Schwefelwasserstoffs sich gegen den O des Hydroxydes aus, indem Anfangs ein Hydrosulfid entsteht. Dies bildet in Berührung mit einer neuen Quantität des ursprünglichen Hydroxydes Wasser und ein Sulfid; z. B.:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kaliumhydrosulfid.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S}$$

$$\underset{\text{Kaliumhydrosulfid}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kaliumsulfid.}}{K_2S}$$

Unlösliche Hydroxyde führt man in Sulfide über, indem man Schwefelwasserstoff über die fein pulverisirten Oxyde leitet, je nach den Umständen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur.

3. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder eines löslichen Sulfids auf Salze. Diese Methode ist anwendbar für alle schweren Metalle mit Ausnahme des Chroms und Aluminiums; z. B.:

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Kupfersulfid}}{CuS} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4}$$

4. Durch Reduction von Sulfaten (schwefelsauren Salzen) mittelst H oder glühender Kohle; z. B.:

$$\underset{\text{Bariumsulfat}}{BaSO_4} + \underset{\text{Kohle}}{4C} = \underset{\text{Bariumsulfid}}{BaS} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{4CO}$$

Die Sulfide sind in ihren Eigenschaften höchst verschieden. Die Sulfide des Cl, Br, J, Phosphors, Bors, Siliciums, Magnesiums und Aluminiums werden durch Wasser zersetzt. Alle anderen Sulfide werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert und sind mit Ausnahme der Sulfide der Metalle der Kalium- und Calciumgruppe alle in Wasser unlöslich. Die Metallsulfide sind mehr oder weniger spröde, feste Körper. Die Sulfide der Schwermetalle besitzen meistens vollkommenen Metallglanz und sind, wie die Metalle selbst, Leiter der Electricität und Wärme. Sie schmelzen beim Erhitzen. Die Schwefelverbindungen der leicht schmelzbaren Metalle sind weniger schmelzbar, die der schwer schmelzbaren Metalle dagegen sind leichter schmelzbar als die entsprechenden Metalle selbst. Die meisten Schwefelmetalle können unter Abschluss der Luft der Rothglühhitze ausgesetzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wenn sie aber in einem Luftstrom geglüht werden, oxydiren sich alle und verwandeln sich entweder in Sulfate, wie die Sulfide der stark electropositiven Metalle, oder in Schwefligsäureanhydrid und Metalloxyd oder Metall, wie die Sulfide der electronegativen Metalle. Dieser Process des Erhitzens von Sulfiden in einem Luftstrom, oder unter freiem Zutritt der Luft, wird bei Gewinnung der Metalle vielfach angewandt und ist unter dem Namen „Rösten" bekannt. Manche Sulfide oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft.

Die Sulfide werden nur in sehr wenigen Fällen durch Erhitzen mit H in den metallischen Zustand übergeführt, indem Schwefelwasserstoff entsteht, z. B.:

$$\underset{\text{Silbersulfid}}{Ag_2S} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Silber}}{2Ag} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S}$$

Ebenso ist Kohle nur in wenigen Fällen im Stande, unter Bildung von Schwefelkohlenstoff ($CS_2$) das Metall aus seinem Sulfid zu reduciren. Alle Sulfide geben mit Cl erhitzt Metallchlorid und Chlorsulfid:

$$\underset{\text{Kaliumsulfid}}{K_2S} + \underset{\text{Chlor}}{4Cl} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{2KCl} + \underset{\text{Chlorsulfid.}}{Cl_2S}$$

### a. Schwefel und Wasserstoff.

Mit H verbindet sich der S in zwei Verhältnissen zu:

$H_2S$ Wasserstoffsulfid und
$H_2S_2$ Wasserstoffpersulfid.

1. **Wasserstoffsulfid** oder **Schwefelwasserstoff**: $H_2S$, findet sich in der Natur in den Mineralwässern, die man mit dem Namen Schwefelwässer bezeichnet, bei Aachen, Nenndorf, Baden etc.

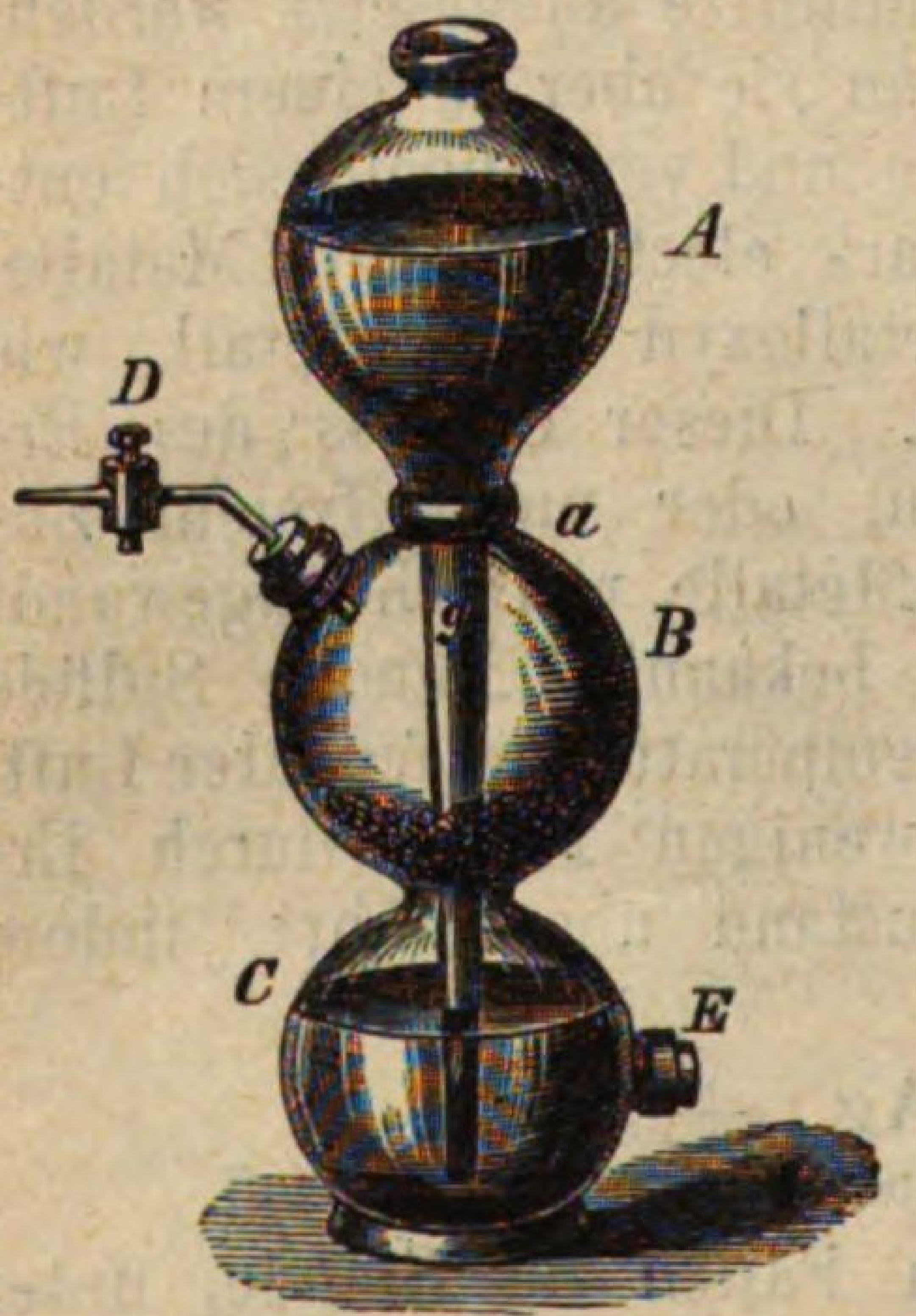
Ausserdem tritt es überall da auf, wo schwefelhaltige, organische Substanzen verfaulen, als in Cloaken, in faulenden Eiern etc.

Schwefelwasserstoff wird durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf ein Schwefelmetall, gewöhnlich Eisensulfür (Schwefeleisen) gewonnen. Verdünnte Salzsäure wirkt rasch selbst in der Kälte auf Schwefeleisen; es wird hierbei ebenso wie bei der Wasserstoffentwicklung aus Eisen und Salzsäure H, aber zu gleicher Zeit auch S frei, welche Elemente sich beide im Augenblicke des Freiwerdens, in statu nascendi, mit einander zu Schwefelwasserstoff verbinden:

| $Fe''S$ | $+$ | $2HCl$ | $=$ | $Fe''Cl_2$ | $+$ | $H_2S.$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eisensulfür | | Chlorwasserstoffsäure | | Eisenchlorür | | Schwefelwasserstoff. |

Zur Darstellung kann man mit Vortheil einen sogenannten Kipp'schen Apparat (Fig. 27) anwenden. Derselbe besteht aus zwei Haupttheilen. Der eine Theil ist ein in der Mitte eingeschnürtes Gefäss, dessen eine, untere Abtheilung C durch einen Glasstöpsel bei E verschlossen ist, während bei der anderen oberen Abtheilung B eine Seitenöffnung für Kork mit Glasrohr und Glashahn D und eine Oeffnung in der Mitte vorgesehen ist, welche die Verbindung mit dem zweiten Theil A des Apparats vermittelt, der auf diesen unteren Theil aufgesetzt wird. A ist ein oben offenes, birnförmiges Gefäss, das sich unten in eine Röhre g verlängert, welche bis nahe zum Boden des Apparates hinabreicht. Diese Röhre wird in den Hals a des unteren Gefässes luftdicht eingeschliffen und hat einen Durchmesser, der wenig geringer ist als der der Einschnürung. In diesen Apparat füllt man zum Gebrauch durch die Seitenöffnung der Abtheilung B Stücke Schwefeleisen ein, welche die durch die Einschnürung gehende Röhre g am Hinunterfallen in die Abtheilung C verhindern. Dann verschliesst man die Seitenöffnung durch den Kork mit Röhre und Glashahn D, welchen letzteren man offen lässt, und giesst durch das Gefäss A so viel verdünnte Säure in den Apparat, als nöthig ist, um die Abtheilung C ganz und die Abtheilung B etwa halb zu füllen. Sowie die Säure mit dem Schwefeleisen in Berührung kommt, entwickelt sich $H_2S$. Dieser vertreibt die Luft, welche durch den Glashahn entweicht. Hat man sich überzeugt, dass alle Luft aus dem Gefässe ausgetrieben ist, so schliesst man den Hahn D, das sich entwickelnde Gas findet keinen Ausweg, drückt auf die Flüssigkeit und treibt dieselbe in die Abtheilung C, aus welcher sie durch das Rohr g in das Gefäss A dringt. Es sind also jetzt Schwefeleisen und Säure von einander getrennt, die Schwefelwasserstoffentwicklung hört auf, beim Oeffnen des Hahnes D strömt dasselbe aus, die Säure dringt in B ein und die Schwefelwasserstoffentwicklung beginnt von Neuem. Die Oeffnung E dient zum Ablassen der Flüssigkeit. Der Vortheil dieses Apparates leuchtet ein, es entwickelt sich stets nur soviel Schwefelwasserstoff als gebraucht werden soll, und er stellt jederzeit Schwefelwasserstoff auch in grösseren Mengen zur Verfügung.

Fig. 27.




Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses coërcibles Gas von herbem, widerlichem Geschmacke und starkem, unangenehmem jenem fauler Eier ähnlichen Geruche; in der That rührt der Ge-

ruch der letzteren von der Entwicklung dieses Gases her. Sein V. G. ist = 17, auf Luft bezogen = 1,19. Es ist giftig; in concentrirtem Zustand eingeathmet wirkt es tödtlich, und selbst sehr verdünnt, verursacht es häufig Uebelsein und Schwindel*). Eine Atmosphäre, die nur $^1/_{10}$ Procent dieses Gases enthält, verursacht den Tod niederer Thiere. Es ist brennbar und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser und setzt bei unvollkommenem Zutritt des O freien S ab; mit Sauerstoff oder Luft gemengt und alsdann angezündet explodirt es mit Heftigkeit, weshalb man beim Anzünden des Gases aus dem Gasentwicklungsapparate vorher die Luft austreiben muss.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den H in Freiheit setzen:

$$2M' + H_2S = M'_2S + 2H$$

Dieser Vorgang ist die Ursache des Anlaufens goldener (Legirungen von Gold und Silber) und besonders silberner Geräthe, wenn sie sich in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre befinden.

Wasser löst je nach der Temperatur 2—3 Volumen Schwefelwasserstoffgas und Alkohol 6 Volumen desselben auf. Die wässerige Auflösung, das Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasser, besitzt eine schwach saure Reaktion und den Geruch und den Geschmack des Gases. Setzt man dasselbe der Luft aus, so wird es nach und nach zersetzt, indem der H zu Wasser oxydirt und der S frei wird. Will man es aufbewahren, so muss man eine Flasche ganz voll füllen, fest verschliessen und umkehren. Schwefelwasserstoff im gasförmigen Zustande oder in Wasser gelöst wird von Cl, Br und J unter Freiwerdung von S und Bildung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure zersetzt. In ähnlicher Weise wird es, unter Freiwerden von S, von fast allen Oxydationsmitteln zersetzt.

Das Schwefelwasserstoffgas und seine wässerige Lösung hat die Eigenschaft, einen grossen Theil der Metalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle zu fällen. Da nun aber einige dieser Metalle, je nachdem die Lösung sauer oder neutral ist, gefällt oder nicht gefällt werden, und die entstehenden Niederschläge oft eigenthümliche Färbungen zeigen, so benutzt man den Schwefelwasserstoff in der analytischen Chemie, um die in einer Lösung

*) Den giftigen Wirkungen des Schwefelwasserstoffgases sind besonders die Arbeiter ausgesetzt, welche die Aufgabe haben, Abtrittsgruben auszuleeren. Um Räume, die mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt sind, schnell davon zu reinigen, dient am besten eine Mischung von Chlorkalk und Essig. Aus dieser entwickelt sich in kurzer Zeit viel Cl, welches dem Schwefelwasserstoff den H entzieht und mit demselben Chlorwasserstoff bildet, während S abgeschieden wird ($H_2S + 2Cl = S + 2HCl$).

befindlichen Metalle zu erkennen und auch um dieselben von einander zu trennen. So erhält man durch Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Zinksulfat einen weissen, von Kupfersulfat einen schwarzen, von Antimonchlorid einen orangegelben Niederschlag. Andrerseits aber kann man auch hierdurch den Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit oder auch in einem Gase, als z. B. in der atmosphärischen Luft nachweisen. Befeuchtet man z. B. einen Papierstreifen mit einer Lösung von Bleinitrat, so wird dieser bei Anwesenheit einer äusserst geringen Menge von Schwefelwasserstoff gebräunt. Es verbindet sich der S mit dem Blei zu Bleisulfid:

$$\underset{\text{Bleinitrat}}{Pb(NO_3)'_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Bleisulfid}}{PbS} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{2HNO_3}$$

2. Das **Wasserstoffpersulfid** oder **Wasserstoffdisulfid:** $H_2S_2$, scheint dem Wasserstoffsuperoxyd unter den Sauerstoffverbindungen zu entsprechen, mit welchem es in seinen Eigenschaften übereinstimmt. Man stellt es dar, indem man allmählig die Lösung eines Persulfids von Metallen der Kalium- oder Calciumgruppe zu einem Ueberschusse von Salzsäure giesst, die mit dem Doppelten ihres Volums an Wasser verdünnt ist:

$$2HCl + Ka_2S_5 = 2KaCl + 3S + H_2S_2.$$

Das Wasserstoffpersulfid scheidet sich als eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, aus. Es hat die Eigenschaft, S in beträchtlicher Menge aufzulösen. Es hat einen besonderen, unangenehmen, schwefligen Geruch, zersetzt sich sehr leicht in Schwefelwasserstoff und S und hat, wie das Wasserstoffsuperoxyd, bleichende Wirkung.

## b. Schwefel und die Elemente der Chlorgruppe.

Das Cl vereinigt sich in mehreren Verhältnissen mit dem S. Die Vereinigung geht unmittelbar und unter Wärmeentwickelung vor sich. Von den Verbindungen sind wohlbekannt:

$Cl_2S$ Chlormonosulfid und
$Cl_2S_2$ Chlordisulfid oder Chlorpersulfid.

1. **Chlormonosulfid:** $Cl_2S$, entsteht durch Behandeln von Chlordisulfid mit Cl oder durch Behandeln von S mit einem Ueberschuss von Cl. Dasselbe bildet eine dunkelrothe, ölige Flüssigkeit, von unangenehmem Geruch. Es besitzt ein V. G. von 1,62 und siedet bei 64°. Wird es mit Wasser verdünnt, so zersetzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$\underset{\text{Clormonosulfid}}{2Cl_2S} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4HCl} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefel.}}{S}$$

2. **Chlordisulfid** oder **Chlorpersulfid:** $Cl_2S_2$. Man erhält diese Verbindung, wenn man Chlorgas durch einen Ueberschuss von geschmolzenem S leitet und destillirt. Es ist eine bewegliche, gelbrothe, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch. Es besitzt ein V. G. von 1,69 und siedet bei 139°. Mit Wasser zusammengebracht, wird es langsam in Chlorwasserstoffsäure, Schwefligsäureanhydrid und S zersetzt:

$$\underset{\text{Chlordisulfid}}{2Cl_2S_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{4HCl} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefel.}}{3S}$$

Das Chlordisulfid löst, besonders wenn es erwärmt wird, S in grossen Mengen auf. Die Lösung des Chlordisulfids mit einem Ueberschuss von S in rohem Benzin wird gebraucht, um Kautschuk zu vulkanisiren oder zu schwefeln.

Br und J verbinden sich mit dem S ebenfalls in mehreren Verhältnissen; die dadurch entstehenden Verbindungen sind jedoch mit Ausnahme des Joddisulfids $J_2S_2$ noch nicht in reinem Zustande dargestellt.

### c. Schwefel und Sauerstoff.

Man kennt folgende sauerstoffhaltige Verbindungen des S:

| Oxyde: | Oxysäuren: |
|---|---|
| $SO_2$ Schwefligsäureanhydrid; | $H_2SO_3$ Schweflige Säure; |
| $SO_3$ Schwefelsäureanhydrid; | $H_2SO_4$ Schwefelsäure; |
| | $H_2S_2O_3$ Dithionige Säure (unterschweflige) Säure; |
| | $H_2S_2O_6$ Dithionsäure (Unterschwefelsäure); |
| | $H_2S_3O_6$ Trithionsäure; |
| | $H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure; |
| | $H_2S_5O_6$ Pentathionsäure. |

Die ersteren zwei Säuren werden Monothionsäuren (von μόνος und θεῖον, Schwefel), die letzteren fünf Polythionsäuren (von πολύς und θεῖον) genannt.

Sowohl die Monothionsäuren wie die Polythionsäuren enthalten alle 2 Atome H, die durch Metalle ersetzbar sind; sie sind also dihydrisch. Die Polythionsäuren sind sehr leicht zersetzbar, einige sogar in dem Grade, dass sie kaum darstellbar sind; ihre Anhydride sind bis jetzt unbekannt.

#### 1. Schwefligsäureanhydrid, schweflige Säure und ihre Salze.

**Schwefligsäureanhydrid** oder **Schwefeldioxyd**: $SO_2$. Die schweflige Säure zerfällt im freien Zustande sehr leicht in Wasser und das gasförmige Anhydrid, welches letztere zuweilen auch schweflige Säure genannt wird. Dasselbe stellt man dar:

1) Durch Oxydation. Man verbrennt S in Luft oder O oder erhitzt Schwefelmetalle bei Luftzutritt.

2) Durch Desoxydation. Man erhitzt Schwefelsäure mit Metallen (Kupfer, Quecksilber, Silber) oder Kohle:

$$\underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid.}}{SO_2}$$

$$\underset{\text{Kohle}}{C} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO_2} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid.}}{2SO_2}$$

Bei Anwendung der Kohle ist das gewonnene Schwefligsäureanhydrid ungefähr zur Hälfte mit Kohlensäureanhydrid verunreinigt.

Das Schwefligsäureanhydrid ist ein farbloses Gas von erstickendem, schwefelartigem Geruch. Sein V. G. = 32, oder, auf Luft bezogen = 2,2; es kann folglich durch Verdrängung nach Unten aufgefangen werden. Es ist unverbrennlich und unathembar, bewirkt sehr heftigen Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Es ist coërcibel. Schon bei — 10° oder durch Compression auf ein Drittel seines Volumens wird das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung hohe Kältegrade erzeugt, und dabei selbst zum Theil fest wird. Brennende Körper erlöschen in ihm. Wasser absorbirt bei 15° das 44fache seines eigenen Volums von dem Gase, wobei die Bildung der Säure $H_2SO_3$ anzunehmen ist. Die Lösung reagirt sauer, zieht an der Luft O an, wodurch sie in Schwefelsäure übergeht.

Schwefligsäureanhydrid und seine Lösung in Wasser bleichen viele organische Farbstoffe; man benützt es zum Bleichen der Wolle und Seide, welche durch Cl zerstört werden, ferners zum Bleichen von Strohwaaren und Korbgeflechten, Badeschwämmen, Leim u. s. w., sowie zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus leinenen Zeugen. Das Bleichen mit Schwefligsäureanhydrid beruht meistens darauf, dass dasselbe mit vielen Farbstoffen farblose Verbindungen eingeht, ohne die Farbe zu zerstören. Man braucht daher die auf diese Weise entfärbten Körper nur mit einer Base oder Säure zu behandeln, um ihnen entweder ihre ursprüngliche Farbe wiederzugeben oder wenigstens die Färbung, welche der Körper in Berührung mit der Base oder Säure angenommen haben würde. Bringt man z. B. eine durch Schwefligsäureanhydrid gebleichte rothe Rose in Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, so kommt die rothe Farbe wieder hervor. Werden die gebleichten Stoffe längere Zeit der Luft ausgesetzt, so kommt die ursprüngliche Farbe häufig wieder zum Vorschein, wenn man den gebleichten Farbstoff nicht durch Auswaschen entfernt hat. — Es hat ferners die Eigenschaft, die Gährung und Fäulniss zu verhindern, und wird daher gebraucht zum Conserviren (Schwefeln) des Weines, des Hopfens, des Fleisches u. s. w. Wegen seiner Eigenschaft, sauerstoffhaltigen Körpern O zu entziehen und in Schwefelsäure überzugehen, wird es häufig bei chemischen Operationen als Reductionsmittel angewendet. Nach Ansicht mancher Chemiker beruht auch das Schwefeln des Weines auf dieser Eigenschaft des Schwefligsäureanhydrids. Eine sehr geringe Menge Luft ist hinreichend, um die Essiggährung des Weines, d. h. die Umwandlung des Weines in Essigsäure durch Oxydation einzuleiten; das durch Verbrennen von arsenfreiem S entstandene Schwefligsäureanhydrid soll nun der in dem Wein aufgelösten Luft den O entziehen und ersteren dadurch haltbar machen.

**Schweflige Säure** oder **monothionige Säure**: $H_2SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}H_2\\SO\end{matrix}\right\}O_2$. Aus einer gesättigten Lösung von Schwefligsäureanhydrid

setzen sich beim Erkalten krystallinische Verbindungen ab. Von diesen sind drei näher beschrieben worden, und zwar die, welche die Formel $SO_2 . 14H_2O$, $SO_2 . 9H_2O$ und $SO_2 . H_2O$ haben; die letztere kann als die normale schweflige Säure betrachtet werden. Die erwähnten Verbindungen sind sehr leicht zersetzbar.

**Sulfite** oder **schwefligsaure Salze.** Die schweflige Säure ist dihydrisch und bildet zwei Reihen von Salzen:

$$M'_2SO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}M'_2\\SO\end{matrix}\right\}O_2, \text{ normales Sulfit;}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\M'\end{matrix}\right\}SO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}HM'\\SO\end{matrix}\right\}O_2, \text{ saures Sulfit.}$$

Die Sulfite werden entweder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in welchem eine Basis gelöst oder suspendirt sich befindet, oder durch Wechselzersetzung zwischen einem Alkalisulfit und der Salzlösung eines anderen Metalls dargestellt. Die Sulfite der Metalle der Kaliumgruppe sowie die sauren Sulfite der Metalle der Calciumgruppe sind in Wasser löslich; die meisten anderen Sulfite sind unlöslich. Die Sulfite werden, besonders wenn sie in Lösung sind, dadurch dass man sie der Luft aussetzt, oder dass man sie mit Oxydationsmitteln, wie z. B. Salpetersäure, Cl etc. behandelt, in Sulfate verwandelt.

## 2. Schwefelsäureanhydrid, Schwefelsäure und ihre Salze.

**Schwefelsäureanhydrid** oder **Schwefeltrioxyd**: $SO_3$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Schwefligsäureanhydrid und O über schwach glühendes schwammiges Platin leitet: $SO_2 + O = SO_3$. Leichter lässt sich diese Verbindung erhalten, wenn man rauchende Schwefelsäure: $H_2SO_4 . SO_3$, in einer Retorte vorsichtig erhitzt und die Dämpfe in einer gut getrockneten, stark abgekühlten Vorlage auffängt. Die rauchende Schwefelsäure zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid, welch' letzteres überdestillirt und in der Vorlage zu einer weissen, biegsamen, krystallinischen Masse erstarrt, während Schwefelsäure in der Retorte zurückbleibt.

Das Schwefelsäureanhydrid schmilzt bei 25°, siedet bei 35° und zerfliesst schnell an der Luft. Es löst sich unter starker Erhitzung und Zischen im Wasser, wobei Schwefelsäure entsteht:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Es verbreitet an der Luft dicke weisse Nebel, weil es schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, und sein farbloser und unsichtbarer Dampf sich mit dem Wasser der Luft zu Schwefelsäure verbindet, die sich, da sie bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist, zu flüssiger Säure verdichtet. In starker Glühhitze zersetzt es sich in Schwefligsäureanhydrid und O.

**Schwefelsäure** oder **Monothionsäure**: $H_2SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich durch Oxydation des Schwefels oder des Schwefligsäureanhydrids mittelst Salpetersäure:

| $S$ | + | $2HNO_3$ | = | $2NO$ | + | $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwefel | | Salpetersäure | | Stickoxyd | | Schwefelsäure. |

| $SO_2$ | + | $2HNC_3$ | = | $2NO_2$ | + | $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwefligsäure-anhydrid | | Salpetersäure | | Stickstoffperoxyd | | Schwefelsäure. |

Der letztere Process wird in grossem Maassstabe (in chemischen Fabriken) ausgeführt. Das Schwefligsäureanhydrid tritt mit Luft und Salpetersäuredämpfen gemengt in grosse, innen mit Bleiplatten ausgelegte Räume, Bleikammern, von 100 bis 2000 Cub.-Met. Weite, in welche zu gleicher Zeit Wasserdampf eingeblasen wird. In den Bleikammern finden nun nacheinander folgende Vorgänge statt:

1. Durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefligsäureanhydrid entsteht Schwefelsäure und Stickstoffperoxyd:

| $SO_2$ | + | $2HNO_3$ | = | $H_2SO_4$ | + | $2NO_2$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwefligsäure-anhydrid | | Salpetersäure | | Schwefelsäure | | Stickstoffperoxyd. |

2. Das Stickstoffperoxyd zerfällt durch Einwirkung des Wasserdampfes in Salpetersäure und Stickoxydgas:

| $3NO_2$ | + | $H_2O$ | = | $2HNO_3$ | + | $NO$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoffperoxyd | | Wasser | | Salpetersäure | | Stickoxyd. |

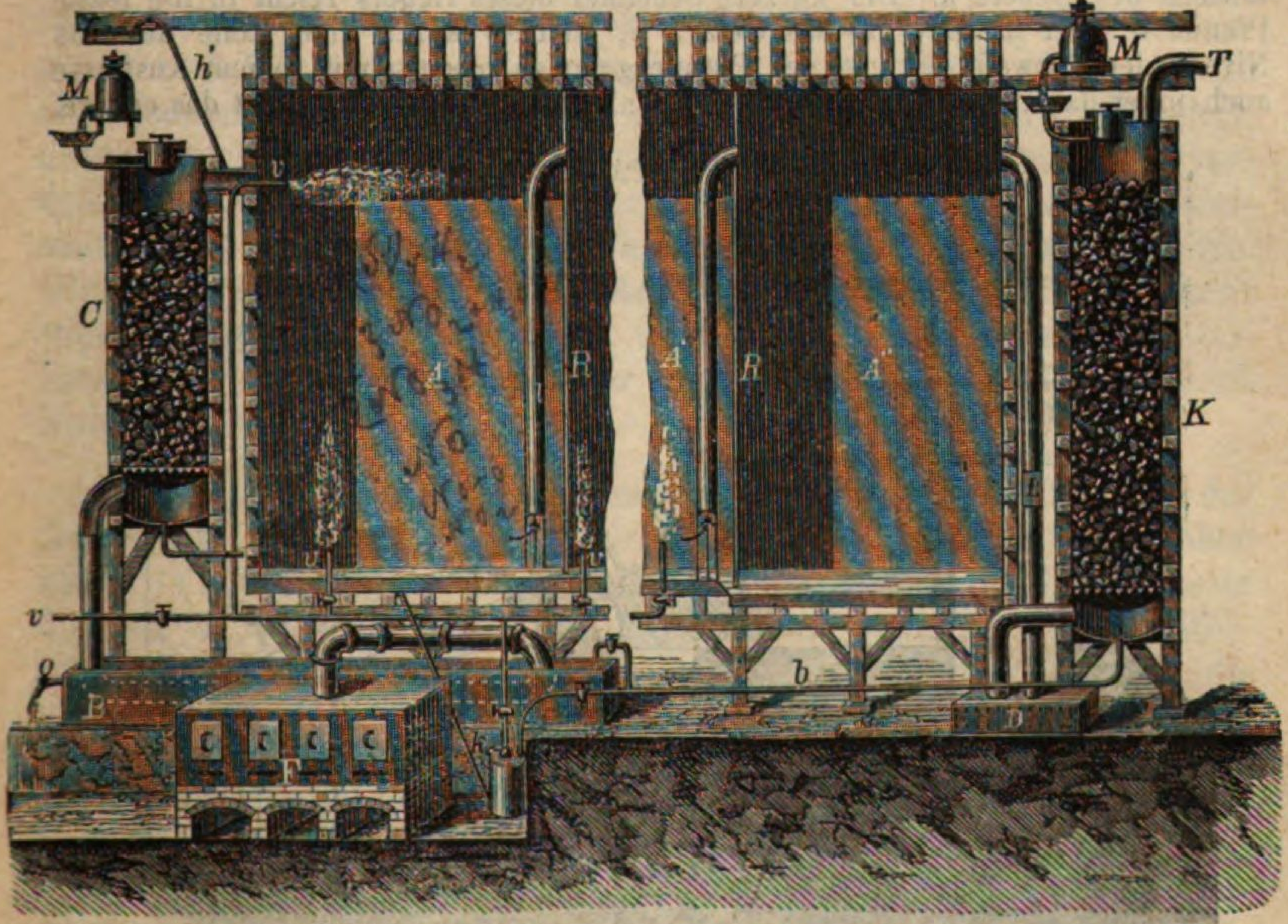
3. Die regenerirte Salpetersäure wirkt nun wie in der Gleichung 1) auf einen neuen Antheil Schwefligsäureanhydrid, während das Stickoxyd sich durch den O der Luft oxydirt zu Stickstoffperoxyd:

| $NO$ | + | $O$ | = | $NO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Stickstoffoxyd | | Sauerstoff | | Stickstoffperoxyd, |

welches dann wieder durch Wasser in der durch Gleichung 2) angegebenen Weise zersetzt wird, so dass derselbe Process immer wieder von Neuem beginnt. Die auf diese Weise immer wieder erzeugte Salpetersäure kann immer neue Mengen Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäure oxydiren und es würde bei Anwendung von reinem O eine geringe Menge Salpetersäure genügen, um eine unendlich grosse Menge Schwefelsäure zu erzeugen. Die Verwendung von Luft an Stelle von reinem O macht aber die Entfernung des N der Luft aus der Bleikammer nothwendig, und dieser N führt einen Theil der Zersetzungsproducte der Salpetersäure, Stickstoffperoxyd und Stickoxyd, mit fort, wesshalb von Neuem Salpetersäure zugeführt werden muss.

Der zur Erzeugung der Schwefelsäure im Grossen angewendete Apparat, Fig. 28, besteht im Wesentlichen aus vier Theilen, namlich: 1) Einem Ofen (Brenner) F. in welchem durch Verbrennen von S oder Rösten der Schwefelmetalle, besonders des Eisenkieses, Schwefligsäureanhydrid erzeugt wird. Mittelst des brennenden S erhitzt man in Tiegeln ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, wobei sich Salpetersäure und Stickstoffperoxyd entwickelt, die mit Schwefligsäureanhydrid und Luft gemengt durch ein weites Rohr entweichen. Letzteres geht zunächst durch einen hölzernen, mit kaltem Wasser versehenen Kühlapparat B, um die Temperatur der Dämpfe zu erniedrigen und führt dieselben dann 2) in den Denitrificateur C, einen mit Coaksstücken gefüllten Kasten, in welchem von oben nach unten ein Strom Schwefelsäure, die Stickstoffperoxyd und Salpetersäure enthält, läuft. Indem nun diese Säure mit den noch warmen Gasen in innige Berührung kommt, gibt sie alle salpetrigen Verbindungen in Dampfform ab, welche sich den Gasen beimischen

Fig. 28.



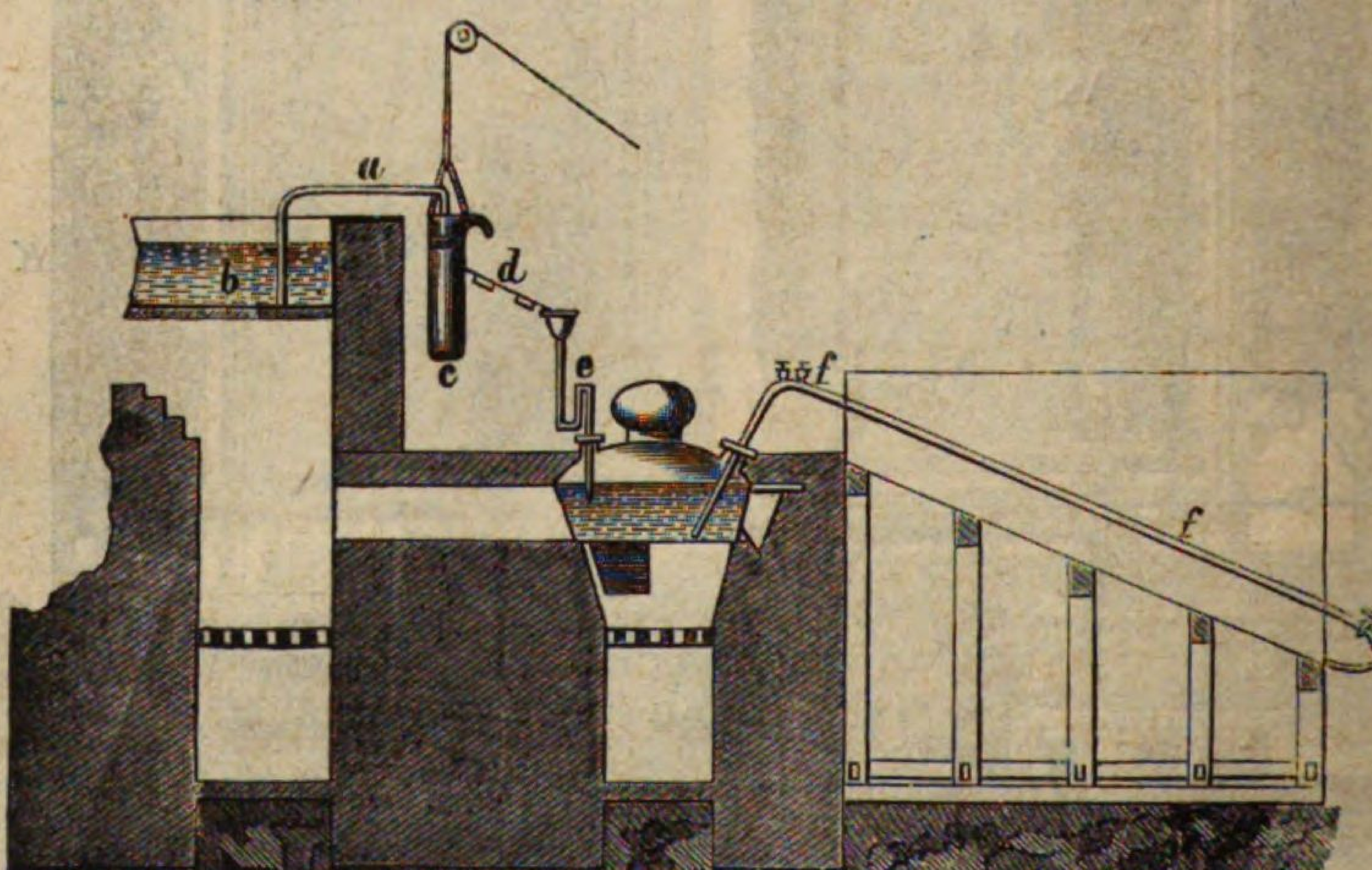

und mit diesen 3) in die Bleikammern A, A', A'' gelangen. Durch Rohre ist wie aus der Zeichnung ersichtlich, die Communication zwischen den Kammern, hergestellt. Die Röhren v, v', v'' führen Dampfstrahlen in die Kammern, welche die Gase mischen und das zur Schwefelsäurebildung erforderliche Wasser zuführen. In den Bleikammern geht nun die Bildung der Säure vor sich. Die in der letzten Kammer befindlichen Gase, welche nur sehr wenig Schwefligsäureanhydrid enthalten und hauptsächlich aus atmosphärischem Stickstoff, Stickstoffperoxyd und Stickoxyd bestehen, gehen durch ein weites Rohr, welches mit einem Schaufenster L versehen ist, nach dem Reservoir aus Bleiblech D, wo sich die letzten Antheile der Schwefelsäure niederschlagen. Durch das Schaufenster L kann man die Farbe der Gase wahrnehmen. Aus dem Reservoir D gehen die Gase nach 4) dem letzten Apparate K, welcher die Bestimmung hat, die Zersetzungsproducte der Salpetersäure, Stickstoffperoxyd etc. den Gasen vor ihrem Austritt ins Freie zu entziehen, und sich auf die Löslichkeit dieser Verbindungen in Schwefelsäure gründet. Die Schwefelsäure läuft über Coaksstücke von oben

nach unten, nimmt aus den Gasen alle Stickstoffverbindungen auf, geht durch die Röhre b in einen Cylinder k und wird hier durch Dampf mittelst h in ein Reservoir gedrückt, aus welchem man sie in die Flasche M abfliessen lassen kann. Das Rohr T endlich führt die Gase in den Fabrikschornstein.

In den Bleikammern sammelt sich eine Auflösung von Schwefelsäure in Wasser, die sogenannte Kammersäure, an. Dieselbe hat meistens ein V. G. von 1,5 und enthält 60 % Säure. Durch Verdampfen in platten Bleipfannen wird ihr V. G. bis 1,72 erhöht. Diese Pfannensäure kann ohne weitere Concentration schon zu vielen Zwecken verwendet werden; um die concentrirte Säure darzustellen, muss das weitere Eindampfen in Gefässen aus Glas oder Platin geschehen, da die starke Säure das Blei angreift.

Man bringt zu diesem Behufe die Säure in den Platinkessel, Fig. 29, mittelst des Hebers a. Der kürzere Schenkel dieses Hebers reicht in die letzte Pfanne b, der längere in das Gefäss c, welches durch eine Rolle auf das Niveau der Schwefelsäure in der Pfanne gehoben, ebenso mit seinem Ausflusse auch unter dasselbe bis zur Rinne d gesenkt werden kann. Erfolgt das erstere,

Fig. 29.




so erreicht die Säure in beiden Schenkeln das gleiche Niveau, der Heber ist geschlossen; geschieht das letztere, so fliesst die Säure aus der Pfanne über d und e nach dem Platinkessel. Durch den Helm des Kessels gehen die Säuredämpfe in das Schlangenrohr eines Kühlapparates, um hier verdichtet zu werden und eine verdünnte Säure zu geben. Das Abdampfen wird nun so lange fortgesetzt, bis die rückständige Säure das V. G. 1,83 erlangt hat, worauf man dieselbe mittelst des Platinhebers f in die Ballons füllt.

Die so gewonnene Säure, welche im Handel den Namen englische Schwefelsäure führt, ist keine reine Schwefelsäure, sondern ist immer etwas wasserhaltig und enthält stets etwas Bleisulfat aufgelöst, welches sich beim Verdünnen mit Wasser niederschlägt, ferners Oxyde des Stickstoffs und häufig auch Arsen.

Für manche Zwecke reinigt man sie durch Destillation, wobei sie zum kleinen Theil in Wasser und Schwefelsäureanhydrid (etwa 3%) zerfällt. Das Destillat enthält 1,5% Wasser.

Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von Oelconsistenz, deren V. G. = 1,84 ist. Sie siedet bei 338° und wird etwas unter 0° fest. Sie ist sehr hygroskopisch und kann, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt wird, das 15fache ihres Gewichtes Wasser aus derselben anziehen. Desshalb dient sie zum Austrocknen vieler Substanzen, indem man dieselben über ein offenes Gefäss mit Schwefelsäure unter eine Glasglocke bringt. (Trockenapparat). Mit organischen Körpern zusammengebracht, entzieht sie denselben ebenfalls Wasser, indem sie den in der organischen Substanz enthaltenen H und O vereinigt, und veranlasst dadurch neue Verbindungen. (Siehe Darstellung des Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgases). In vielen Fällen werden die organischen Substanzen, welche man mit Schwefelsäure behandelt, unter Abscheidung von Kohle gänzlich zersetzt oder zerstört (verkohlt). Ein Stückchen Holz, Zucker oder Papier z. B. in Schwefelsäure getaucht, verkohlt in ähnlicher Weise wie durch Hitze. Hieraus erklärt es sich, dass käufliche Schwefelsäure häufig mehr oder weniger braun gefärbt ist, indem zufällig in dieselbe gefallene organische Substanzen oder der organische Staub der Luft Kohle abgeben.*)

Vermischt man Schwefelsäure mit Wasser, so erhitzt sich das Ganze oft bis zum Kochen, wesshalb es mit Vorsicht geschehen muss. (Man lässt die Säure als dünnen Strahl in das Wasser fliessen, welches dabei durch Umrühren in fortdauernder kreisförmiger Bewegung erhalten wird). Die Wärmeentwicklung und die gleichzeitige Volumverminderung ist eine Folge der Verbindung der Säure mit Wasser zu Hydraten. Das Gemisch von 100 Theilen Schwefelsäure und 18⅔ Th. Wasser ist ein solches Hydrat, bestehend aus je 1 Molecül beider, $H_2SO_4$ . aq., welches ein V. G. = 1,78 hat, und bei 4° in den festen Zustand übergeht. Allein auch dieses Hydrat mischt sich noch unter Wärmeentwicklung mit Wasser, und wenn man noch ebensoviel hinzufügt, so ist die Volumverminderung am grössten, so dass offenbar ein zweites Hydrat, $H_2SO_4$ . 2aq., existirt. Verdünnte Schwefelsäure hat ein um so geringeres V. G. und einen um so niedrigeren Siedepunkt, je mehr Wasser sie enthält. Beim Erhitzen steigt ihr Siedepunkt,

*) Dieser Eigenschaft der Schwefelsäure kann man sich bedienen, um für Flaschenetiquette auf Papier eine Schrift hervorzubringen, welche nicht, wie Tinte, durch Säuren entfärbt wird. Man schreibt auf das Papier mit einem Gemenge von etwa 1 Vol. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser und erhitzt darauf die Schrift ein wenig, indem man sie über einer Flamme in solcher Höhe hin und her bewegt, dass das Papier noch nicht gebräunt wird. Die so entstandene Schrift ist tief schwarz.

während Wasserdämpfe entweichen, allmählig höher bis 338°, wobei Säure von der angegebenen Stärke übergeht.

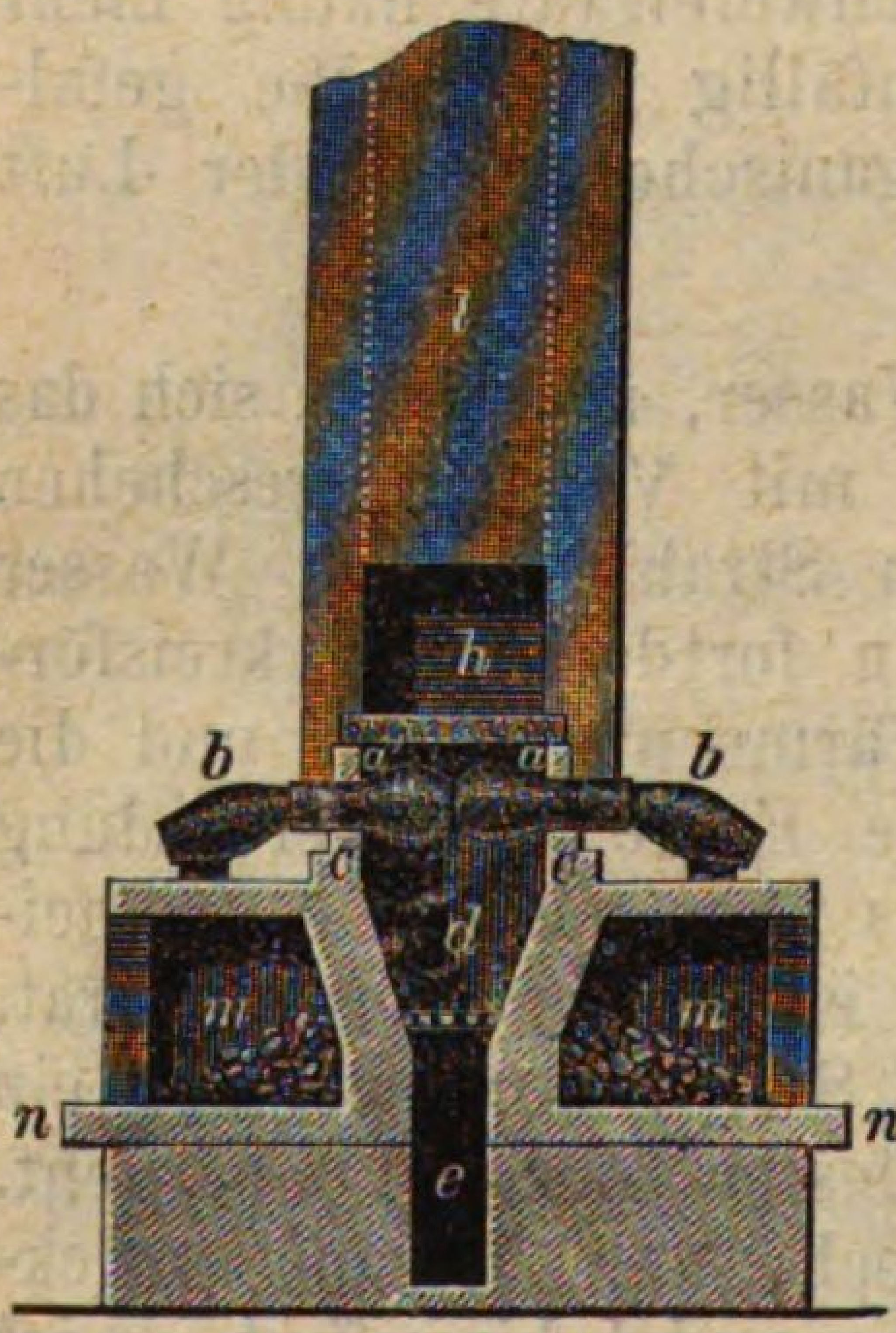
Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren; bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur zersetzt sie fast alle Salze anderer Säuren, indem sich die betreffenden schwefelsauren Salze bilden und die andere Säure in Freiheit gesetzt wird.

Die rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Schwefelsäure oder das Vitriolöl ist ein veränderliches Gemenge von Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid. Man stellt sie durch Erhitzen von Eisenvitriol ($Fe''SO_4 . 7aq.$) dar. Dieses Salz, welches bei verschiedenen technischen Processen als Nebenproduct gewonnen wird, verliert, mässig erhitzt, zuerst das Wasser und wird dann bei weiterem Erhitzen in Eisenoxyd, Schwefelsäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid zersetzt:

$$2Fe''SO_4 = Fe^{VI}O_3 + SO_3 + SO_2$$

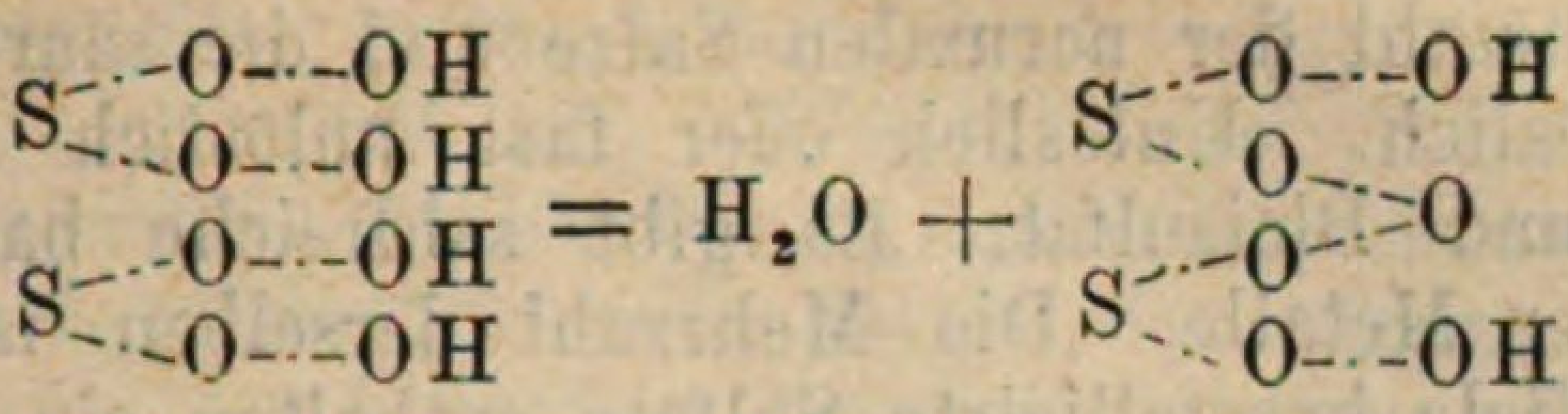
Ferrosulfat, Eisenoxyd, Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid.

Fig. 30.




Der Eisenvitriol oder der durch Erhitzen des Eisenvitriols gewonnene calcinirte Vitriolstein wird in irdene Retorten gebracht und in einem Galeerenofen, Fig. 30, erhitzt. Die Retorten a a, welche in grösserer Anzahl in zwei Reihen mit ihren Hälsen c c so eingemauert sind, dass in dieselben die Vorlagen b b bequem eingeschoben und verkittet werden können, werden durch die Rostfeuerung d, aus welcher die Feuergase in den Schornstein l streichen, erhitzt; e ist der Aschenfall, m dient zur Trockenhaltung und weiteren Entwässerung der Masse, die auf Platten n n liegt. In die Vorlagen bringt man etwas Wasser oder besser englische Schwefelsäure und setzt sie erst dann an die Retorten, wenn sich weissgraue Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid zeigen; diese verbinden sich alsdann mit dem Wasser oder mit der Schwefelsäure zu der sogenannten Nordhäuser Schwefelsäure. Das zurückbleibende Eisenoxyd ist im Handel unter dem Namen Colcothar oder caput mortuum (Todtenkopf) bekannt.

Die rauchende Schwefelsäure ist eine bräunliche ölige Flüssigkeit, deren V. G. = 1,85—1,9 ist. Sie stösst durch das sich verflüchtigende, an der Luft wasseranziehende Schwefelsäureanhydrid weisse Dämpfe aus, besitzt aber im übrigen dieselben Eigenschaften wie die gewöhnliche Schwefelsäure, nur ist sie stärker als diese. Bei 0° setzen sich aus ihr Krystalle ab, welche $= H_2S_2O_7$ sind. Man kann sie als eine besondere Säure (Anhydrosäure) betrachten, dadurch entstanden, dass sich 2 Molecüle Schwefelsäure vereinigt haben, und dabei die Elemente eines Molecüls Wassers ausgetreten sind:



$$2 H_2SO_4 = H_2O + H_2S_2O_7$$

Schwefelsäure — Wasser — Dischwefelsäure.

Beim Erwärmen zerfällt die Verbindung in Schwefelsäure und in das Anhydrid derselben.

Die Schwefelsäure findet unter allen Säuren die verbreitetste Anwendung. Die Fabrikation fast aller wichtigen Chemikalien beruht auf der Anwendung von Schwefelsäure; ferners gebraucht man sie zum Beizen des Eisens, zur Scheidung des Goldes vom Silber (Affinirungsprozess), zur Bereitung der Stearinkerzen, zur Raffinirung des Oeles u. s. w. Die rauchende Schwefelsäure dient fast ausschliesslich in der Färberei zum Auflösen des Indigo.

**Sulfate** oder **schwefelsaure Salze.** Die Schwefelsäure ist dihydrisch und bildet zwei Reihen von Salzen;

$$M'_2SO_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}M'_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2\text{, normales Sulfat,}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\M'\end{matrix}\right\}SO_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}HM'\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2\text{, saures Sulfat.}$$

Die Sulfate werden gewonnen:

1. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metalle, Metalloxyde, Hydroxyde und Sulfide.

2. Durch Deplacirung einer anderen Säure mittelst Schwefelsäure, wozu sich namentlich die Carbonate eignen, z. B.:

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O + CO_2$$

Magnesiumcarbonat — Schwefelsäure — Magnesiumsulfat — Wasser — Kohlensäureanhydrid.

Aber auch die meisten anderen Salze, wie: Chloride, Nitrate, Phosphate, Salze organischer Säuren etc. geben mit Schwefelsäure Sulfate.

3. Durch Wechselwirkung zwischen zwei Metallsalzen, von denen das eine ein Sulfat ist und das andere ein Metall enthält, dessen Sulfat unlöslich oder schwer löslich ist, z. B.:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2 NaCl$$

Bariumchlorid — Natriumsulfat — Bariumsulfat — Natriumchlorid.

4. Durch Oxydation von Sulfiden. Die Zinkblende ($ZnS$), das Schwefelkies ($Fe_2S$) und viele andere Schwefelmetalle oxydiren sich während sie an der Luft erhitzt werden oder auch langsam bei gewöhnlicher Temperatur zu Sulfaten, z. B.:

$$ZnS + 4O = ZnSO_4$$

Zinksulfid — Sauerstoff — Zinksulfat.

Die Mehrzahl der normalen Salze und die sauren Salze sind in Wasser löslich. Unlöslich oder fast unlöslich sind Barium-, Strontium- und Bleisulfat. Es gibt zahlreiche basische Sulfate mehrwerthiger Metalle. Die Mehrzahl derselben ist im Wasser unlöslich. Viele krystallisirte Sulfate enthalten ein oder mehrere Molecüle Krystallwasser und es zeigt sich, dass dasselbe Salz häufig Krystallwasser in zwei oder mehr verschiedenen Gewichtsverhältnissen aufnimmt. So krystallisirt Ferrosulfat mit 2, 4 und 7 Molecülen Krystallwasser. Im Allgemeinen krystallisirt das wasserreichste Sulfat eines Metalls bei der niedrigsten Temperatur aus seinen Lösungen aus. Die meisten Sulfate werden bei Rothglühhitze zersetzt und hinterlassen einen Rückstand, welcher in der Regel ganz oder theilweise aus Metalloxyd besteht; nur die Sulfate der Metalle der Kalium- und Calciumgruppe und das Bleisulfat sind feuerbeständig. Alle Sulfate werden durch Glühen mit Kohle zersetzt; diejenigen der Metalle der Kalium- und Calciumgruppe und des Bleis werden hierbei in Sulfide, die übrigen in Metalle, Oxyde oder Oxysulfide verwandelt. Bei Rothglühhitze zersetzen die Anhydride der Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure alle Sulfate. Häufig bilden die Sulfate Doppelsalze.

### 3. Unterschweflige Säure und ihre Salze.

**Unterschweflige Säure** oder **dithionige Säure**: $H_2S_2O_3$, ist nur in ihren Salzen bekannt. Die unterschwefligsauren Salze oder Hyposulfite werden dargestellt:

1. Durch Kochen der Auflösung eines Sulfits mit gerade so viel S, als dasselbe schon enthält:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Natriumhyposulfit.}}{Na_2S_2O_3}$$

2. Durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine Auflösung von einem Metallsulfid, wobei sich S abscheidet:

$$\underset{\text{Natriumsulfid}}{2Na_2S} + \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{3SO_2} = \underset{\text{Natriumhyposulfit}}{2Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Schwefel.}}{S}$$

Wichtig ist ferner ihre Bildung bei der Oxydation der Sulfide der Kaliummetalle und der Einwirkung von Schwefel auf die Hydroxyde und Carbonate der Metalle der Kalium- und Calciumgruppe (siehe Kaliumsulfid).

Setzt man zu einem Hyposulfit eine Säure, so wird die unterschweflige Säure zwar frei, zersetzt sich aber schnell, indem S sich abscheidet und Schwefligsäureanhydrid durch den Geruch bemerkbar wird:

$$\underset{\text{Natrium-hyposulfit}}{Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff-säure}}{2HCl} = \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefligsäure-anhydrid}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefel.}}{S}$$

Die Hyposulfite lösen Silberchlorid, -Bromid, -Jodid und -Cyanid mit Leichtigkeit auf. Wegen dieser Eigenschaft findet das Natriumhyposulfit in der Photographie Anwendung. Silbernitrat bringt in den Lösungen der Hyposulfite einen weissen Niederschlag hervor, der besonders beim Erwärmen schnell schwarz wird, indem er in Sulfid übergeht.

### 4. Unterschwefelsäure und ihre Salze.

**Unterschwefelsäure** oder **Dithionsäure**: $H_2S_2O_6$. Diese Säure bildet sich, wenn man bei niedriger Temperatur Schwefligsäureanhydrid durch Wasser leitet, in welchem fein vertheiltes Mangansuperoxyd suspendirt ist:

$$MnO_2 + 2SO_2 = Mn''S_2O_6$$

Mangansuperoxyd, Schwefligsäureanhydrid, Mangandithionat.

Setzt man zu der Lösung des Mangandithionats Bariumhydroxyd, so wird Manganhydroxydul niedergeschlagen und Bariumdithionat bleibt in Lösung. Durch Zersetzung des letzteren mittelst Schwefelsäure erhält man die freie Unterschwefelsäure.

Sie bildet eine stark saure Flüssigkeit, die beim Erhitzen sich in Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure zersetzt. Eine ähnliche Zersetzung erleiden auch die Salze dieser Säure.

### 5 6. und 7. Trithion-, Tetrathion- und Pentathionsäure und ihre Salze.

**Trithionsäure**: $H_2S_3O_6$. Digerirt man während mehrerer Tage eine Lösung von saurem Bariumsulfat mit S bei einer Temperatur von 30°, so bildet sich Bariumtrithionat, dessen Trithionsäure man durch Schwefelsäure, ähnlich wie dies bei der Dithionsäure erwähnt wurde, in Freiheit setzen kann:

$$6\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_3 + 2S = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Saures Kaliumsulfit, Schwefel, Kaliumtrithionat, Kaliumhyposulfit, Wasser.

**Tetrathionsäure**: $H_2S_4O_6$. Diese Säure stellt man dar, indem man in einer Auflösung von Bariumhyposulfit Jod bis zur Sättigung auflöst:

$$2BaS_2O_3 + 2J = BaJ_2 + BaS_4O_6$$

Bariumhyposulfit, Jod, Bariumjodid, Bariumtetrathionat

Es krystallisirt Bariumtetrathionat heraus, welches man durch Schwefelsäure zersetzt.

**Pentathionsäure**: $H_2S_5O_6$, bildet sich unter Abscheidung von S, wenn man in eine gesättigte Lösung von Schwefligsäureanhydrid in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet:

$$5H_2SO_3 + 5H_2S = H_2S_5O_6 + 9H_2O + 5S$$

Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Pentathionsäure, Wasser, Schwefel.

Die Tri-, Tetra- und Pentathionsäuren zersetzen sich beim Erhitzen in Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und S. Ebenso geben ihre Salze beim Erhitzen schwefelsaure Salze, Schwefligsäureanhydrid und S. Die Tri-, Tetra- und Pentathionate der Kaliummetalle geben mit den Salzen der meisten schweren Metalle Niederschläge, welche entweder von selbst oder durch Kochen mehr oder weniger vollständig in Sulfide verwandelt werden. Mit der Lösung eines Silbersalzes geben sie einen Niederschlag, der im ersten Augenblick weiss ist, sich aber schnell schwärzt, indem er in Sulfid übergeht.

V. Erkennung. Schwefel ist an dem charakteristischen Geruch des Schwefligsäureanhydrids zu erkennen, der sich beim Verbrennen des Schwefels verbreitet. Die Metallsulfide werden mit Salzsäure behandelt, zum grössten Theil entweder in der Kälte oder beim Erhitzen zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welches an seinem Geruch und auch daran zu erkennen ist, dass ein mit Bleinitratlösung angefeuchteter Papierstreifen, über die Flüssigkeit gehalten, sich schwärzt. Die Polysulfide scheiden hierbei S ab. Die wenigen Sulfide, welche durch Salzsäure nicht zersetzt werden, können durch Salpetersäure oder Salpetersalzsäure in Sulfate übergeführt und in diesen die Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Die löslichen Sulfite geben mit Bariumsalzen einen weissen, in Säure löslichen Niederschlag. Alle Sulfite entwickeln, mit Salzsäure erhitzt, Schwefligsäureanhydrid, welches an seinem Geruch erkannt wird. Ferner gehen sie durch oxydirende Mittel, wie Cl, in Sulfate über, in welchen alsdann die Schwefelsäure leicht nachzuweisen ist. Silbernitrat gibt mit den löslichen Sulfiten einen weissen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag.

Schwefelsäure und die löslichen Sulfate geben mit Bariumsalzlösungen einen weissen Niederschlag von Bariumsulfat, welcher sich weder in Wasser noch in Säuren löst. Die unlöslichen Sulfate können durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in lösliches Natriumsulfat übergeführt werden, in welchem alsdann die Schwefelsäure in der eben angegebenen Weise nachgewiesen werden kann.

Alle Schwefelverbindungen geben mit Natriumcarbonat auf der Kohle geschmolzen eine Masse, welche, mit Wasser angefeuchtet, auf Silberblech einen schwarzen Anflug zurücklässt, und die, mit Säure angefeuchtet, Schwefelwasserstoff abgibt.

VI. Entdeckung. Der S ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Scheele erforschte 1777 die Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs, und Berthollet wies 1796 dessen Zusammensetzung nach. Die Schwefelsäure und das Schwefligsäureanhydrid sind schon seit einigen Jahrhunderten bekannt, Roebuck bereitete zuerst Schwefelsäure 1746 mittelst der Bleikammer; Lavoisier stellte 1777 ihre Zusammensetzung fest.

## Selen. Se.

At. G. = 79,4; V. G. = 4,3—4,8.

Das Selen findet sich nur selten in der Natur, fast immer in Begleitung von S, an einige Metalle, wie Blei, Eisen, Kupfer, Quecksilber gebunden. Man stellt es gewöhnlich dar aus dem selenhaltenden Schlamme, der sich in den Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken, wie z. B. derer von Fahlun absetzt.

Das Se kann wie der S in drei verschiedenen Zuständen auftreten; gewöhnlich erscheint es als eine amorphe, bleigraue Masse, von etwas metallischem Glanze, die unter Umständen in eine körnige Masse von krystallinischer Beschaffenheit übergehen kann. Ebenso wie der S tritt auch das Se in zwei krystallisirten allotropischen Modificationen auf, die sich ausser durch ihre Krystallform auch durch ihr Verhalten zu Schwefelkohlenstoff von einander

unterscheiden, in welchem die eine Modification sich löst, die andere nicht. In fein zertheilter Gestalt, so wie es aus Lösungen erhalten wird, erscheint es als rothes Pulver; es ist geruch- und geschmacklos; in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwierig löslich. Bei 217° schmilzt es und verwandelt sich bei 700° in dunkelgelbe Dämpfe. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blaurother Flamme zu Selenigsäureanhydrid unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches nach faulen Rettigen, an welchem es leicht erkannt und von andern Körpern unterschieden werden kann. In seinen Verbindungen hat es die grösste Aehnlichkeit mit dem S.

Das Se wurde 1817 von Berzelius entdeckt, welcher ihm den Namen Selen (von σελήνη, Mond) gab, weil es das Tellur (von tellus, Erde) stets begleitet.

## Tellur. Te.

A. G. = 128; V. G. = 6,25.

Das Tellur kommt in der Natur im freien Zustande, obwohl selten vor; es findet sich ferner in Verbindung mit Metallen, namentlich Gold, Silber, Blei und Wismuth.

Te kommt in seinen physikalischen Eigenschaften den Metallen sehr nahe; es ist vollkommen metallglänzend, fast zinnweiss, blättrig krystallinisch, spröde, und leitet, wenn auch nur unvollkommen, Wärme und Elektricität. Es schmilzt bei 500° und ist bei Glühhitze flüchtig. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt, ohne Geruch, mit blauer Flamme, die weisse Dämpfe von telluriger Säure erzeugt. In seinen Verbindungsverhältnissen zeigt es wie das Se die grösste Aehnlichkeit mit dem S.

Das Te wurde 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt.

---

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe von Elementen, welche sich dadurch charakterisirt, dass 1 Atom eines jeden der Glieder mit 2 Atomen H zu ähnlichen flüchtigen Verbindungen zusammentritt. Ein Volum der gasförmigen Elemente verbindet sich mit 2 Volumen H unter Condensation auf zwei Volume.

S, Se und Te zeigen dieselbe Abstufung in ihren Eigenschaften wie Cl, Br und J. Das Atomgewicht des Se ist nahe das Mittel von denen von S und Te $\frac{32 + 128}{2} = 80$ (anstatt 79,4) und in allen seinen Eigenschaften hält es die Mitte zwischen den beiden anderen. Das Atomgewicht des O ist genau die Hälfte von dem des S, er besitzt die negativsten Eigenschaften und steht ungefähr in demselben Verhältniss zu den andern Elementen der Gruppe, in welchem sich das Fl zu Cl, Br und J befindet.

In den Sauerstoffverbindungen des S, Se und Te sinkt die Stabilität vom S zum Te; Schwefligsäureanhydrid ist eine sehr stabile Verbindung, welche selbst in der Glühhitze unzersetzbar ist, es reducirt Selenigsäure und Tellurigsäureanhydrid bei Gegenwart von Wasser, um sich zu Schwefelsäure zu oxydiren, ferner werden die Selensäure und Tellursäure sehr leicht reducirt, während Schwefelsäure eine äusserst stabile Verbindung ist. Die entsprechenden Verbindungen des S, Se, Te sind meistens isomorph.

## § 44. Stickstoffgruppe.

(Fünfwerthige Nichtmetalle.)

### Stickstoff. Nitrogenium. N.

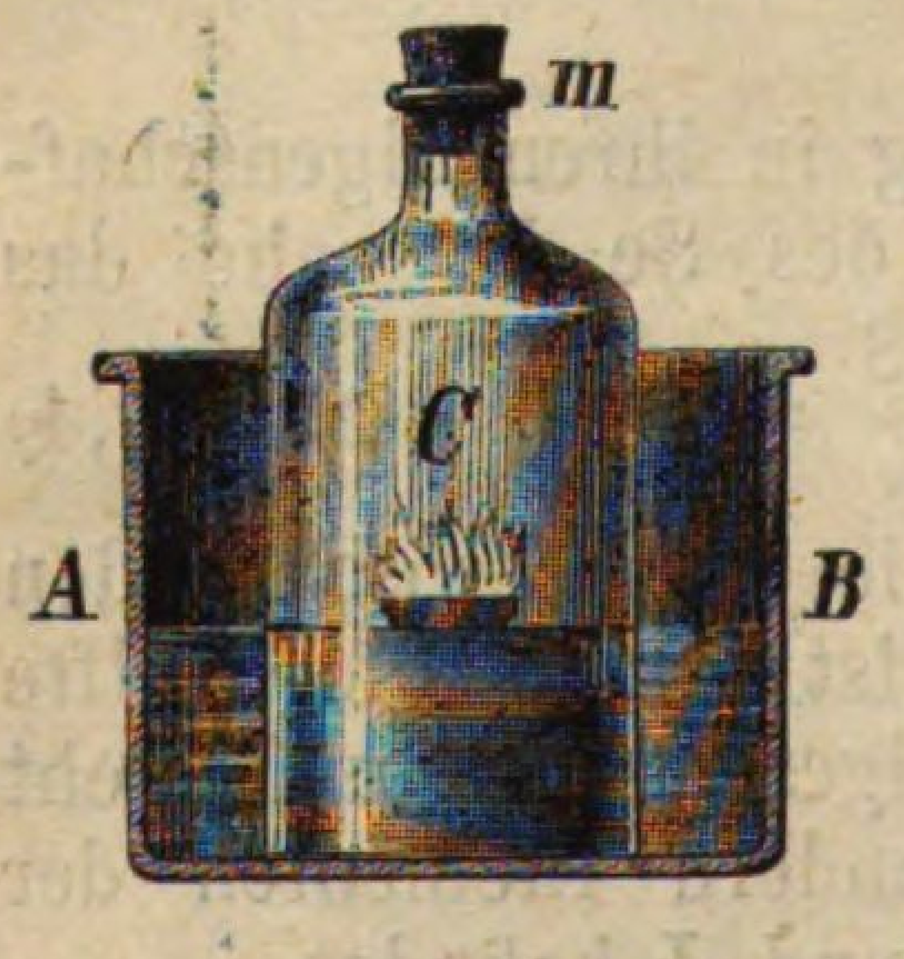
A. G. = 14; V. G. = 14.

I. Vorkommen. Der Stickstoff findet sich in freiem Zustand in der atmosphärischen Luft, welche in 100 Volumen nahe 79 Volumen (4/5) N enthält, chemisch gebunden in den Nitraten oder salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium von Nitrum: Salpeter und γέννάω) und in dem Ammoniak, sowie in sehr vielen organischen Verbindungen, besonders thierischen Ursprungs.

II. Darstellung. 1. Aus der atmosphärischen Luft durch Entziehung des O mittelst Substanzen, die sich wegen ihrer Affinität zum O leicht mit demselben verbinden, z. B. durch Verbrennung von Phosphor in einem abgeschlossenen, mit Luft gefüllten Raume.

Man bringt einen flachen grossen Kork auf das Wasser in dem Glascylinder A B Fig. 31, stellt auf selben ein kleines Porzellanschälchen, in welchem sich ein Stückchen Phosphor befindet, zündet letzteren an, und stürzt nun rasch eine grosse Glasglocke C darüber. Sobald die Glocke C auf den Boden aufgesetzt ist (wobei sich natürlich das Wasser innerhalb und ausserhalb C gleich hoch stellt) wird der Hals derselben mit einem gutschliessenden Kork m verschlossen. Der Phosphor verbrennt auf Kosten des O der Luft zu Phosphorsäureanhydrid: $P_2O_5$, einem festen, weissen, flockigen Körper, der sich an die Wände der Glasglocke ansetzt, doch sehr leicht Wasser anzieht und sich in demselben auflöst. Das Wasser steigt in die Höhe und nimmt ein Fünftel des von der Luft vorher eingenommenen Raumes ein; das in der Glasglocke zurückbleibende Gas ist N. Da die Luft immer kleine Mengen von Kohlensäureanhydrid, Wasserdampf und Ammoniakgas enthält, so ist das auf diese Weise erhaltene Stickstoffgas nicht ganz rein.

Fig. 31.




Um zu zeigen, dass der N das Brennen nicht unterhält und selbst nicht brennbar ist, giesst man zunächst in den Cylinder A B soviel Wasser, dass sein Spiegel innerhalb und ausserhalb der Glasglocke gleich hoch steht. Alsdann entfernt man den Kork und ersetzt ihn rasch durch einen anderen, in welchem ein Draht steckt, an dessen unterem umgebogenen Ende eine brennende Kerze befestigt ist; diese erlischt alsbald. Vertauscht man nun den Kork mit einem solchen, in dessen Mitte ein oben zugespitztes beiderseits offenes Glasröhrchen steckt, und giesst Wasser in den Cylinder A B, so strömt das Stickstoffgas durch die Spitze des Röhrchens aus, brennt aber nicht, wenn man es mit einem brennenden Körper in Berührung bringt.

2. Rein erhält man N durch Erhitzen von Ammoniumnitrit,*) wobei sich dieses Salz geradeauf in Wasser und N zerlegt:

$$(H_4N)'NO_2 = 2H_2O + 2N.$$
Ammoniumnitrit Wasser Stickstoff.

III. Eigenschaften. Der N ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, permanentes Gas. Sein V. G. = 14 oder, auf Luft bezogen = 0,97. Er ist nicht brennbar und unterhält weder das Verbrennen, noch das Athmen. Lebende Wesen ersticken in demselben (daher der Name Stickstoff), weil der zum Leben nöthige O fehlt, es wirkt jedoch nicht direkt schädlich oder giftig, wie etwa Cl oder Schwefelwasserstoff, weil ein Thier noch einige Zeit darin athmen kann, und weil ja auch mit der atmosphärischen Luft zugleich ein grosses Quantum N eingeathmet wird. Der N ist im Wasser nur in geringer Menge löslich; sein Absorptionscoëfficient bei 15° = 0,015. Er wird in der Technik nicht angewendet, wohl aber seine Verbindungen.

IV. Verbindungen und Gemenge. Der N bildet eine grosse Anzahl von Verbindungen, die aber in der Regel nur auf indirectem Wege gebildet werden, denn nur wenige Körper sind fähig, sich unmittelbar mit dem freien, gasförmigen N zu verbinden, daher auch Stickstoffgas durch keine Eigenschaft charakterisirt ist, welche auf einer Verbindungserscheinung beruht. Man nennt die Stickstoffverbindungen mit Ausnahme der Verbindungen des N mit den Elementen der Chlor- und Sauerstoffgruppe im Allgemeinen Nitride. Die meisten derselben besitzen eine geringe Beständigkeit, manche von ihnen zersetzen sich von selbst oder durch äusserst geringe Reibung in ihre Bestandtheile, andere zersetzen sich, wenn sie mit andern Körpern in Berührung kommen.

### a. Stickstoff und Wasserstoff.

Der N vereinigt sich nicht direct mit H. Nur wenn die beiden Elemente im Entstehungszustande (in statu nascendi) zusammentreffen, vereinigen sie sich zu **Ammoniak**: $H_3N$ oder $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N$. Das Ammoniak findet sich mit Säuren verbunden (als Ammoniumverbindungen, siehe unten) in geringer Menge in der Luft. Es entsteht, wenn Salpetersäure oder ein lösliches Nitrat in eine Flüssigkeit gebracht wird, in welcher sich H entwickelt; es verbindet sich ein Theil des frei werdenden H mit dem O der Salpetersäure oder des Nitrates zu Wasser und ein anderer Theil mit dem N zu Ammo-

*) Statt Ammoniumnitrit, welches Salz schwer darstellbar ist, kann man eine Mischung von Salmiak und Kaliumnitrit nehmen, die beiden zusammengemischt unter Austausch ihrer Radicale (K und $NH_4$) Ammoniumnitrit geben: $(H_4N)'Cl + KNO_2 = KCl + (H_4N)'NO_2$.

niak*); ferner bildet es sich bei allen Oxydationsprozessen, die unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser vor sich gehen. Aber die hauptsächlichste Quelle des Ammoniaks und seiner Verbindungen ist die Zersetzung von stickstoffhaltigen, organischen Materien durch Verfaulen oder trockene Destillation.

Man stellt das Ammoniak durch die Einwirkung von Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk) auf ein Ammoniumsalz, gewöhnlich Salmiak (Ammoniumchlorid) dar. Indem der Kalk auf das Ammoniumchlorid einwirkt, bildet sich aus dem Chlor des Ammoniumchlorids und dem Calcium des Calciumhydroxyds Calciumchlorid, während Ammoniak und Wasser entweichen:

$$2H_4NCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2H_3N$$

Ammoniumchlorid, Calciumhydroxyd, Calciumchlorid, Wasser, Ammoniak.

Die als Pulver oder Brei gemischten Substanzen werden in einer Flasche oder Retorte erhitzt und das sich bildende Ammoniakgas entweder über Quecksilber oder durch Verdrängung nach oben aufgefangen, oder man lässt es von Wasser, in welchem es sehr löslich ist, absorbiren**). Um es als trockenes Gas zu haben, muss es über Kaliumhydroxyd oder ungelöschten Kalk geleitet werden.

Das Ammoniak ist ein farbloses, eigenthümlich stechend riechendes Gas, das sowohl in flüssigen wie festen Zustande übergeführt werden kann. Sein V. G. = 8,5 (auf Luft bezogen 0,59). An der Luft ist es nicht brennbar, aber in O lässt es sich entzünden und verbrennt mit weisslich blauer Flamme zu Wasser und N. Es unterhält nicht die Verbrennung und ist nicht athembar, sondern greift die Athmungsorgane an; nur in sehr verdünntem Zustande kann es ohne Nachtheil eingeathmet werden.

In Wasser ist es ausserordentlich löslich; 1 Vol. Wasser von 15° absorbirt 700 Vol. d. i. die Hälfte seines Gewichtes Ammoniakgas. Der Akt der Absorption ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung, bedeutender Vergrösserung des räumlichen Umfangs und Verminderung des V. G. verbunden. Diese Lösung ist unter dem Namen **Ammoniakflüssigkeit**, **Aetzammoniak** oder **Salmiakgeist** bekannt und bildet eine farblose Flüssigkeit, welche stark nach Ammoniak riecht und alle Eigenschaften des Gases besitzt. Ihr V. G. steht im umgekehrten Verhältniss zu ihrer Concentration

---

*) Man erhitzt einige Stückchen Zink mit einer mässig concentrirten Lösung von Natriumhydroxyd und setzt hiezu Salpetersäure, jedoch nicht in so grosser Menge, dass die Flüssigkeit dadurch sauer wird. Durch die Einwirkung des Zinks auf Natriumhydroxyd entsteht H, welcher sich mit den Bestandtheilen der Salpetersäure zu Wasser und Ammoniak verbindet.

**) Aus seiner Lösung in Wasser kann das freie Ammoniak leicht durch Anwendung einer mässigen Hitze wieder gewonnen werden. In der That ist der schnellste Weg, gasförmiges Ammoniak zu gewinnen, der, eine starke Lösung davon in Wasser mit oder ohne Zusatz von festem Calciumchlorid langsam zu erhitzen.

und schwankt zwischen 0,850 und 1,000; gewöhnlich besitzt sie das V. G. 0,9 bei einem Gehalt von 29 % Ammoniakgas. Die Ammoniakflüssigkeit der Apotheken besitzt jedoch das V. G. 0,96 und enthält nur 10 % Ammoniak.

Ammoniakgas und -Flüssigkeit haben einige Eigenschaften, wie sie für die Basen charakteristisch sind: laugenhaften Geschmack, selbst in sehr verdünntem Zustande und Bläuung von rothem Lakmuspapier. Ammoniakgas vereinigt sich mit Säuren direkt zu Verbindungen, welche mit den Alkalisalzen die grösste Aehnlichkeit haben. Vermischt man z. B. gleiche Raumtheile Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas, so verschwinden beide Gase vollständig unter Abscheidung eines weissen Pulvers von Salmiak (Ammoniumchlorid):

$$\underset{\text{Ammoniak}}{H_3N} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{HCl} = \underset{\text{Salmiak.}}{H_4NCl}$$

Der Salmiak stimmt sowohl in seiner Krystallform wie in seinen Reactionen vollkommen mit dem Kaliumchlorid überein.

Diese Eigenschaft des Ammoniaks hängt mit der Werthigkeit des N zusammen. N ist fünfwerthig und ist bestrebt, gesättigte Verbindungen zu bilden. Mit 4 Atomen H bildet er das einwerthige elektropositive Radical $NH_4$ (Ammonium), welches sich wie Kalium oder Natrium verhält und sich mit elektronegativen einfachen oder zusammengesetzten Radicalen zu Salzen zu verbinden vermag. Wir werden die Verbindungen des Radicals Ammonium ihrer Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Metalle der Alkalien wegen nach diesen folgen lassen.

In Folge der Bildung fester Salze entstehen weisse Nebel in der Luft, wenn Ammoniakgas in Berührung mit gasförmigen Säuren kommt.

Das Ammoniak wird als Ammoniakflüssigkeit zur Neutralisation und Fällung von Salzen, zur Vertilgung von Säureflecken, zum Reinigen von Kleidungsstücken, die durch Fett und Schweiss verunreinigt sind, zur Erzeugung von Eis (Carre'sche Eismaschine) angewendet; ferner findet es in der Färberei und verschiedenen anderen Gewerbszweigen Anwendung.

### b. Stickstoff und die Elemente der Chlorgruppe.

**Trichloramid** oder **Chlorstickstoff**: $Cl_3N$. Man erhält diese Verbindung, wenn man fortgesetzt Cl in eine Lösung von Salmiak leitet ($H_4NCl + 6Cl = 4HCl + Cl_3N$).

Es bildet eine gelbliche, ölartige, äusserst stechend und erstickend riechende Flüssigkeit, welche in Berührung mit den meisten Körpern, als besonders Phosphor, Arsen, Oelen etc., oft auch von selbst unter der heftigsten Explosion sich in ihre Bestandtheile zerlegt. Das Trichloramid ist eine sehr gefährliche Substanz, mit der ein ungeübter Chemiker nie umgehen darf.

Das **Tribromamid**, $Br_3N$, ist das vollkommenste Analogon des Trichloramids und entsteht aus ihm durch Behandlung mit Kaliumbromid. Aus Jod und starkem wässerigen Ammoniak erhält man je nach Umständen **Monojodamid**: $\left.\begin{matrix}H_2\\J\end{matrix}\right\}N$ oder **Dijodamid**: $\left.\begin{matrix}H\\J_2\end{matrix}\right\}N$, welche man gewöhnlich Jodstickstoff nennt. Beide bilden ein äusserst explosives Pulver.

## c. Stickstoff und die Elemente der Sauerstoffgruppe.

### *α*) Stickstoff und Sauerstoff.

Der N verbindet sich mit O in fünf Verhältnissen. In den drei ersten Oxydationsstufen functionirt der N als dreiwerthiges und in den beiden letzten als fünfwerthiges Element:

| Oxyde: | | Säuren: | |
|---|---|---|---|
| $N_2O = \begin{matrix}N\\ \vert\\ N\end{matrix}\!>\!O$ | Stickstoffoxydul; | ——— | |
| $NO = O{=}N{-}$ | Stickstoffoxyd; | ——— | |
| $N_2O_3 = \begin{matrix}O{=}N{-}\\ O{=}N{-}\end{matrix}\!>\!O$ | Salpetrigsäureanhydrid; | $HNO_2 = O{=}N{-}OH$ | Salpetrige Säure. |
| $NO_2 = \begin{matrix}O{=}\\ O{=}\end{matrix}N{-}$ | Stickstoffperoxyd; | ——— | |
| $N_2O_5 = \begin{matrix}O{=}\\ O{=}\end{matrix}N{-}\;\; \begin{matrix}O{=}\\ O{=}\end{matrix}N{-}\!>\!O$ | Salpetersäureanhydrid; | $HNO_3 = \begin{matrix}O{=}\\ O{=}\end{matrix}N{-}OH$ | Salpeter-Säure. |

Keine einzige dieser Verbindungen kann in irgend erheblicher Menge durch directe Einwirkung von N und O auf einander dargestellt werden. Man erhält sie vorzugsweise auf indirectem Wege, indem man ihre Bestandtheile in statu nascendi auf einander einwirken lässt. Die Säuren enthalten 1 At. H, sind also monohydrisch.

Wir beginnen mit der Salpetersäure, aus welcher die übrigen Verbindungen sämmtlich direct oder indirect erhalten und wieder darin verwandelt werden können.

### 1. Salpetersäureanhydrid, Salpetersäure und ihre Salze.

**Salpetersäureanhydrid**: $N_2O_5$, erhält man durch Einwirkung von Cl auf Silbernitrat:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{2AgNO_3} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Silberchlorid}}{2AgCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Salpetersäureanhydrid.}}{N_2O_5}$$

Es ist ein farbloser, fester Körper, der sich ungemein leicht in Stickstoffperoxyd und O zersetzt. Mit Wasser vereinigt es sich unter Erwärmung und bildet mit demselben die Salpetersäure:

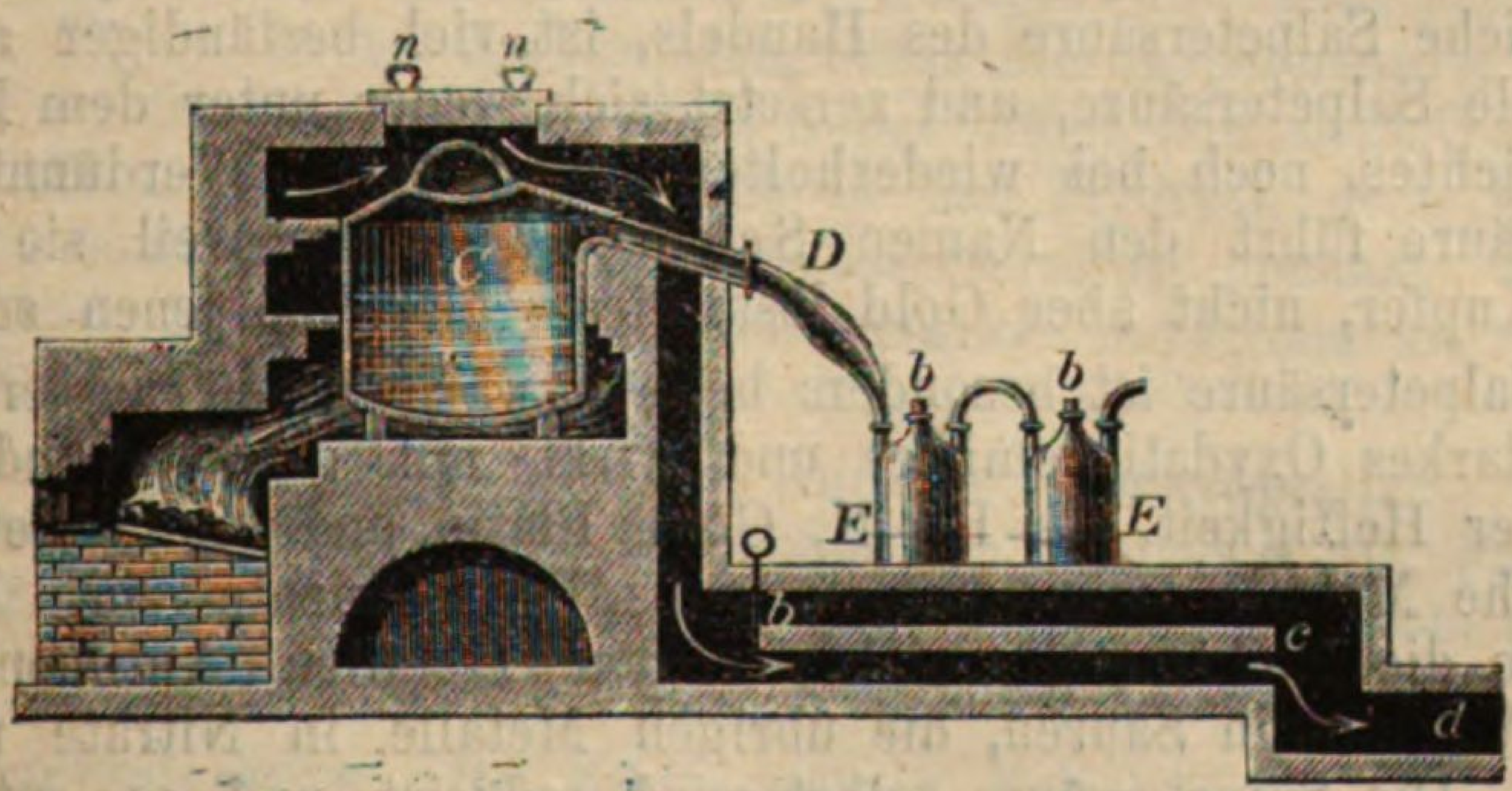
$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

**Salpetersäure**: $HNO_3$ oder $\left.\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Einwirkung von 1 Molecül Schwefelsäure auf 1 Molecül Kaliumnitrat. Die Reaction tritt schon bei mässiger Temperatur ein; es bildet sich saures Kaliumsulfat, welches in der Retorte zurückbleibt, während Salpetersäure überdestillirt.

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{HKSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{HNO_3}$$

In Fabriken stellt man die Salpetersäure aus dem billigeren Natriumnitrat dar, indem man dasselbe mit Schwefelsäure in einem gusseisernen Kessel, Fig. 32 C, erhitzt. Der Kessel steht in einem Ofen, welcher nach der Beschickung mit dem gut schliessenden Deckel n n versehen wird; in dem Hals des Kessels steckt ein Thonrohr, welches bei D in einen Vorstoss gekittet ist, der

Fig. 32.




in die erste Woulff'sche Flasche E mündet, welche ihrerseits mit der zweiten Flasche u. s. w. verbunden wird. Durch b b kann man etwas Wasser in die Flaschen giessen, wenn es sich um Fabrikation verdünnter Säure handelt. Die Feuergase streichen in der Richtung der Pfeile und, wenn der Schieber b aufgezogen ist, unter den Flaschen fort, erwärmen dieselben, damit sie durch die übergehende heisse Säure nicht springen, und gelangen durch c d in den Schornstein.

Wenn man 2 Molecüle Kalium- oder Natriumnitrat und 1 Molecül Schwefelsäure mit einander destillirt, so erfolgt die vollständige Zersetzung der salpetersauren Salze erst bei so hoher Temperatur, dass dabei ein grosser Theil der Salpetersäure in O und rothen Dampf von Stickstoffperoxyd zerfällt. Der O entweicht, während das Stickstoffperoxyd sich mit der Salpetersäure mengt und die rothe rauchende Salpetersäure bildet. In der

Retorte bleibt normales Kalium- oder Natriumsulfat zurück. Der Vorgang lässt sich dann durch folgende chemische Gleichung ausdrücken:

$$4KNO_3 + 2H_2SO_4$$
Kaliumnitrat Schwefelsäure

$$= 2K_2SO_4 + H_2O + O + 2(HNO_3 + NO_2)$$
Normales Kaliumsulfat Wasser Sauerstoff Rauchende Salpetersäure.

Die Salpetersäure ist eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende und sehr sauer schmeckende Flüssigkeit, welche das V.G. 1,5 besitzt. Sie siedet bei 86° unter theilweiser Zersetzung, indem eine schwächere Säure zurückbleibt. Sie ist sehr leicht zersetzbar; durch Einwirkung des Sonnenlichts zerfällt sie in O und rothe Dämpfe von Stickstoffperoxyd, wesshalb sie häufig gelb gefärbt ist. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wodurch ihr Siedepunkt erhöht wird; wenn die Mischung bei 120° siedet, so ist sie $2HNO_3 + 3$ aq. und besitzt ein V.G. von 1,4. Schwächere und stärkere Säuren gehen beide durch Kochen in dies Hydrat über, indem die schwächeren Säuren Wasser, die stärkeren Säuren die Elemente des Salpetersäureanhydrids verlieren. Das Salpetersäurehydrat: $2HNO_3 + 3$ aq., die gewöhnliche Salpetersäure des Handels, ist viel beständiger als die normale Salpetersäure, und zersetzt sich weder unter dem Einfluss des Lichtes, noch bei wiederholter Destillation. Verdünnte Salpetersäure führt den Namen Scheidewasser, weil sie Silber und Kupfer, nicht aber Gold löst, dieses also von jenen scheidet.

Salpetersäure ist besonders beim Erwärmen ein ausserordentlich starkes Oxydationsmittel und wirkt mit grösserer oder geringerer Heftigkeit, Cl, Br, N, Gold, Platin und einige letzterem ähnliche Metalle ausgenommen, auf alle Elemente ein. Hierbei werden die Nichtmetalle und von den Metallen Antimon, Zinn und Wolfram in Säuren, die übrigen Metalle in Nitrate übergeführt. Die Salpetersäure selbst wird reducirt und es entwickelt sich je nach der Natur des Körpers, welcher Oxydation erleidet, und je nach den Verhältnissen, unter welchen diese erfolgt, Stickstoffperoxyd, Stickoxyd oder Stickstoff. Das Stickoxyd, welches sich bildet, wenn Metalle durch die Einwirkung der Salpetersäure in Nitrate verwandelt werden, ist stets ein secundäres Produkt. Wirkt ein Metall auf Salpetersäure ein, so tritt es an die Stelle des H derselben, der H wird aber in der Regel nicht frei, weil er im Status nascendi einen Theil der Salpetersäure in Stickoxyd oder Ammoniumnitrat (siehe Ammoniak) verwandelt:

$$2HNO_3 + 6H = 4H_2O + 2NO$$
Salpetersäure Wasserstoff Wasser Stickoxyd.

$$2HNO_3 + 8H = 3H_2O + (H_4N)'NO_3$$
Salpetersäure Wasserstoff Wasser Ammoniumnitrat.

Auch organische Körper werden durch Salpetersäure oxydirt und somit zersetzt. Lässt man die organischen Stoffe nur kurze Zeit mit der Säure in Berührung, so nehmen gewisse derselben, wie Haut, Wolle, Seide, Federn, Holz etc. eine hochgelbe Färbung an. Zuweilen werden die organischen Stoffe durch die Salpetersäure nur bis zu einem gewissen Grade zersetzt, indem ein Theil des H in Form von Wasser austritt, während die durch partielle Zersetzung der Salpetersäure gebildete Gruppe $NO_2$, statt wie bei anderen Oxydationen zu entweichen, an die Stelle dieses H eintritt. Eine derartige Substitution nennt man Nitrirung und die entstandenen Verbindungen Nitroverbindungen. Ein Beispiel derartiger Verbindungen gibt die Nitrocellulose oder Schiessbaumwolle:

$$\underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} = \underset{\text{Nitrocellulose}}{C_6H_7(NO_2)'_3O_5} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Die Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren und wird nur von der Schwefelsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben.

Die rothe, rauchende Salpetersäure ist eine Lösung von Stickstoffperoxyd in Salpetersäure; sie ist gelb oder gelbroth gefärbt, stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus und hat ein V. G. von 1,55. Es ist zu beachten, dass die Salpetersäure, obgleich sie an feuchter Luft ebenfalls Nebel bildet (sie zieht Wasser aus der Luft an und verwandelt sich in das Hydrat), doch nicht rauchende, sondern nur concentrirte Salpetersäure genannt wird. Die rauchende Salpetersäure wirkt noch stärker oxydirend als reine Salpetersäure.

Die Salpetersäure dient zum Auflösen von Metallen, zum Färben, Aetzen und Oxydiren vieler Substanzen, sowie zur Fabrikation der Schwefelsäure, der Schiessbaumwolle, des Nitrobenzols u. s. w.

**Salpetersalzsäure** oder **Königswasser** heisst eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure mit 3 bis 4 Th. Salzsäure. Beide Säuren zersetzen sich beim Erwärmen; die Salpetersäure gibt einen Theil ihres O ab an den H der Chlorwasserstoffsäure, es entsteht Wasser, während gleichzeitig Stickoxyd und Cl in Freiheit gesetzt werden:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6\,HCl} = \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Chlor.}}{6\,Cl}$$

Ein Theil des Cl verbindet sich mit dem Stickstoffoxyd und bildet die Stickstoffoxychloride: $NOCl$ und $NOCl_2$, während ein anderer Theil frei bleibt. Salpetersalzsäure wirkt desshalb wie Cl, löst z. B. viele Metalle, auch Gold (und Platin), den König unter den Metallen, auf, wesshalb man einem derartigen Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure den Namen Königswasser gegeben hat.

**Nitrate** oder **salpetersaure Salze**: $M'NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}M'\\NO_2\end{matrix}\right\}O$. Die Nitrate finden sich im Mineral- und Pflanzenreiche. Sie entstehen überall, wo stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Oxyden oder Carbonaten der Metalle der Kalium- und Calciumgruppe der Einwirkung der Luft ausgesetzt sind. Man hat bemerkt, dass Stücke Kalk, die mit schwachem Ammoniak befeuchtet, der Luft ausgesetzt werden, Calciumnitrat liefern. Der Prozess der Salpetersäurebildung lässt sich hiernach, wenn wir nur auf das Endproduct Rücksicht nehmen, durch folgendes Schema ausdrücken: Stickstoffhaltige organische Körper gehen in Berührung mit der Luft in Fäulniss über und erzeugen Ammoniak $NH_3$; zugleich ist vorhanden Luft und Calciumoxyd (Kalk) CaO, unter deren Einwirkung das Ammoniak zu Salpetersäure oxydirt wird, welche sich mit dem Kalk zu Calciumnitrat verbindet.

$$\underset{\text{Ammoniak}}{2H_3N} + \underset{\text{Sauerstoff}}{8O} + \underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} = \underset{\text{Calciumnitrat}}{Ca(NO_3)'_2} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Daher kommt es, dass überall, wo Düngerstätten sich befinden, in allen Ställen, in der unter den Ställen gelegenen Erde, den Brunnenwässern grosser Städte, in der Ackerkrume, salpetersaure Salze sich befinden. (Hieher gehört auch der Salpeterfrass der Mauern, womit man das Auswittern der Nitrate in Form weisser Efflorescenzen im Mauerwerk von Ställen und feuchten Kellerräumen bezeichnet.)

Man stellt die Nitrate gewöhnlich durch Auflösen der Metalle, ihrer Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in Salpetersäure und Eindampfen zur Krystallisation dar.

Die normalen Nitrate sind alle in Wasser löslich. Ihre Lösungen sind meist neutral und haben einen kühlend salzigen Geschmack. Die basischen Salze, welche die Salpetersäure mit mehreren polyhydrischen Basen bildet, sind zuweilen unlöslich. Die meisten Nitrate schmelzen leicht, beim starken Erhitzen zersetzen sie sich, wobei sich freier O und Stickoxyd, Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstoffperoxyd entwickelt und ein Metalloxyd oder, wenn dies in der Hitze unbeständig ist, ein Metall zurückbleibt. Mit verbrennlichen Substanzen erhitzt verursachen die Nitrate mehr oder weniger heftige Verbrennungen oder Explosionen.*)

## 2. Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure): $NO_2$.

Diese Verbindung entsteht bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme oder Licht, ferner beim Vermischen von Stickoxydgas mit einem Ueberschusse von O oder Luft. Man erhält sie durch vorsichtiges Erhitzen der rothen, rauchenden Sal-

*) Man schmilzt Salpeter in einem Fläschchen von schwer schmelzbarem Glase und erhitzt weiter. Dann wirft man kleine Stückchen Kohle oder S von oben hinein; diese entzünden sich, sobald sie mit dem geschmolzenen Salpeter in Berührung kommen.

petersäure oder durch starkes Erhitzen von Bleinitrat in einer Porzellanretorte oder Glasretorte von schwer schmelzbarem Glase:

$$\underset{\text{Bleinitrat}}{Pb(NO_3)_2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Stickstoffperoxyd.}}{2NO_2}$$

Das Stickstoffperoxyd bildet gelbrothe Dämpfe, die beim Abkühlen sich zu einer rothgelben Flüssigkeit verdichten, welche bei 20° siedet, bei − 9° völlig farblos wird und bei − 20° zu farblosen Krystallen erstarrt. Das V. G. des Dampfes ist = 23, (auf Luft bezogen = 1,59). Die Dämpfe des Stickstoffperoxydes können nicht eingeathmet werden; sie haben einen stechenden Geruch, sauern Geschmack, röthen Lakmus und färben die Haut intensiv gelb. Die saure Reaction ist jedoch der Verbindung selbst nicht zuzuschreiben, sondern sie ist das Resultat ihrer Zersetzung durch das in der Luft enthaltene Wasser. Stickstoffperoxyd zersetzt sich in Berührung mit Wasser in Stickoxyd und Salpetersäure:

$$\underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{3NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{Stickstoffoxyd.}}{NO}$$

Um die Einwirkung des Wassers auf Stickstoffperoxyd darzuthun, lässt man zu über Wasser aufgefangenem Stickoxydgas die Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas treten, es entstehen gelbrothe Dämpfe von Stickstoffperoxyd. Lässt man nun durch das Wasser einen Streifen blaues Lakmuspapier aufsteigen, so färbt sich dieser da, wo das Wasser mit dem Stickstoffperoxyd in Berührung ist, allmählig roth; das Wasser steigt in die Höhe und die Färbung des Gases verschwindet nach einiger Zeit vollständig. Das zurückgebliebene farblose Gas ist Stickoxyd, denn durch hinzu gelassenen O oder Luft wird es wieder zu Stickstoffperoxyd oxydirt.

Wird Stickstoffperoxyd mit Basen zusammengebracht, so entstehen keine Salze, sondern Gemenge von Nitraten und Nitriten:

$$\underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{2NO_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KHO} = \underset{\text{Kaliumnitrit}}{KNO_2} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Die Ursache, dass Stickstoffperoxyd verschiedene Farben annehmen kann, scheint darin zu liegen, dass die Molecüle, welche bei niedriger Temperatur $N_2O_4$ sind, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise und um so reichlicher, je höher die Temperatur ist, bei 150° vollständig in zwei Molecüle $NO_2$ spalten. Die rothbraune Farbe scheint nur dem Körper $NO_2$ eigenthümlich zu sein. Eine solche partielle Spaltung der Molecüle durch Wärme, welche für jede bestimmte Temperatur und jeden Druck ein bestimmtes Maximum hat, nennt man Dissociation.

### 3. Salpetrigsäureanhydrid, salpetrige Säure und ihre Salze.

**Salpetrigsäureanhydrid**: $N_2O_3$, bildet sich beim Vermischen von 4 Volumen trockenem Stickoxydgas mit 1 Volum trockenem Sauerstoffgas, oder bei Einwirken von Stärkmehl auf Salpetersäure und Condensation des entstehenden gelbrothen Dampfs durch starke Abkühlung.

Salpetrigsäureanhydrid bildet ein dunkelrothes Gas, das bei starker Abkühlung sich in eine dunkelblaue Flüssigkeit verwandelt, die mit wenig Wasser Salpetrige Säure ($N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$), mit viel Wasser Salpetersäure und Stickoxyd ($3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO$) bildet.

**Salpetrige Säure:** $HNO_2$ oder $\left.\begin{matrix}H\\NO\end{matrix}\right\}O$, ist ein unbeständiger Körper, der vermuthlich die blaue Flüssigkeit ausmacht, die aus der Einwirkung von wenig kaltem Wasser auf Salpetrigsäureanhydrid hervorgeht.

**Nitrite oder salpetrigsaure Salze:** $M'NO_2$ oder $\left.\begin{matrix}M'\\NO\end{matrix}\right\}O$. Gewöhnlich bereitet man Nitrite durch Erhitzen oder durch Reduction von Nitraten, indem man z. B. Blei mit Kalium- oder Natriumnitrat schmilzt.

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Kaliumnitrit}}{KNO_2} + \underset{\text{Bleioxyd.}}{PbO}$$

Die Nitrite sind alle in Wasser löslich, die des Silbers und Bleis jedoch nur spärlich. Ihre wässrigen Lösungen absorbiren an der Luft O und gehen in Nitrate über. Mit Säuren versetzte Lösungen von Nitriten wirken leicht als Oxydationsmittel sowohl, wie auch als Reductionsmittel. Die Nitrite schmelzen beim Erhitzen und erstarren unverändert. Bei stärkerem Erhitzen dagegen zersetzen sie sich unter Entwicklung von O und N. Mit verbrennlichen Körpern erhitzt, verpuffen sie heftig.

## 4. Stickstoffoxyd oder Stickoxyd: NO.

Man stellt diesen Körper dar durch Einwirkung von Kupferspähnen auf Salpetersäure, vom V. G. 1,2, wie man sie durch Verdünnung der starken Säure mit 2 Vol. Wasser erhält.

$$\underset{\text{Kupfer}}{3Cu} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8HNO_3} = \underset{\text{Kupfernitrat}}{3Cu(NO_3)'_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{2NO}$$

Es wirkt der aus der Salpetersäure frei werdende H reducirend auf einen anderen Theil der Salpetersäure (s. S. 152). Wenn die Reaction nicht sogleich eintritt, kann man sie durch mässige Erwärmung unterstützen. Bei Anwendung von starker Säure oder einer hohen Temperatur wird das Stickoxyd mit einer beträchtlichen Menge N verunreinigt.

Das Stickoxyd ist ein farbloses, (permanentes) Gas, dessen V. G. = 15 (gegen Luft = 1,038) ist. In Berührung mit Luft oder O verwandelt es sich sogleich in gelbrothe Dämpfe von Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstoffperoxyd; es zeigt dadurch die geringsten Spuren von O an. Seiner raschen Verbindung mit O wegen, wobei Säuren entstehen, kennt man seinen eigentlichen Geschmack, Geruch und seine Einwirkung auf die Athmungsorgane nicht. Mit Ausnahme von Phosphor verlöschen alle brennenden Körper, wenn sie in das Gas getaucht werden. Im Wasser ist es wenig löslich (Absorptionscoëfficient bei 15° = 0,027), von den Auflösungen der Ferrosalze wird es mit tiefbraunschwarzer Farbe aufgelöst.

### 5. Stickstoffoxydul oder Stickoxydul: $N_2O$.

Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Ammoniumnitrat. Das Salz scheint dabei zu sieden und wird vollständig in Wasser und Stickoxydul zerlegt:

$$(NH_4)'NO_3 = 2H_2O + N_2O$$

Ammoniumnitrat Wasser Stickoxydul.

Man fängt das Stickoxydul über warmem Wasser oder Quecksilber auf, weil es in kaltem Wasser in reichlicher Menge gelöst wird.

Es ist ein farbloses, coërcibles Gas von angenehmem Geruch und schwachsüsslichem Geschmack. Das V. G. des Stickoxydulgases ist 22 (gegen Luft = 1,524). In Wasser ist es ziemlich löslich; sein Absorptionscoëfficient bei 15° = 0,78. Das Stickoxydulgas gibt seinen O an brennbare Körper mit Leichtigkeit ab. Die Verbrennungserscheinungen erfolgen daher in diesem Gase fast ebenso lebhaft als in O. Es bildet mit Stickoxydgas in Berührung gebracht keine rothen Dämpfe und lässt sich dadurch von O unterscheiden. Bei 4—5 Minuten langem Einathmen wirkt es stark berauschend, indem es häufig zugleich unwillkürliche Muskelbewegungen und heftiges Lachen hervorruft, wesshalb es auch Lustgas genannt wird. In grösserer Menge eingeathmet, wirkt es schädlich. Es wird zuweilen als Betäubungsmittel angewendet.

## β) Stickstoff und Schwefel.

Es ist nur eine Verbindung des S mit N bekannt, das **Stickstoffsulfid**: NS. Dasselbe bereitet man, indem man Ammoniakgas durch eine Lösung von Chlormonosulfid in Schwefelkohlenstoff leitet. Die Endreaction kann, wenn man die intermediären Producte vernachlässigt, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$3Cl_2S + 8NH_3 = 6NH_4Cl + S + 2NS$$

Chlormonosulfid Ammoniak Ammoniumchlorid Schwefel Stickstoffsulfid.

Das Stickstoffsulfid krystallisirt in der Form durchsichtiger, goldgelber, rhombischer Prismen, zersetzt sich von selbst, sowie auch durch Reiben, durch Erwärmen in S und N unter Explosion.

V. Erkennung. Ammoniak- (Ammonium-) Verbindungen. Sie geben alle, wenn man sie mit Kalium-, Natrium- oder Calciumhydroxyd erhitzt, Ammoniak, welches man an seinem Geruch, sowie daran erkennt, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab, über die Flüssigkeit gehalten, weisse Nebel erzeugt, welche sich senken.

Nitrite. Bringt man ein Nitrit zu einer Lösung von Kaliumjodid, die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, so tritt sofort Blaufärbung ein, indem die freigewordene salpetrige Säure J aus Kaliumjodid frei macht. Mit Schwefelsäure entwickeln die Nitrite schon allein rothe Dämpfe, ohne dass man Kupfer zu dem Gemenge zuzusetzen nöthig hat (siehe unten).

Salpetersäure und Nitrate. Salpetersäure erkennt man daran, dass sie, mit Kupfer zusammengebracht, rothe Dämpfe entwickelt. Versetzt man Salpetersäure oder die Lösung eines Nitrats mit einigen Tropfen Schwefelsäure und so viel Indigolösung, dass die Flüssigkeit hellblau gefärbt erscheint und erhitzt, so verschwindet die blaue Farbe und macht einer gelben Platz. Mischt man Salpeteräure oder eine Nitratlösung mit einer Lösung von Ferrosulfat, der man Schwefelsäure zugesetzt hat, so erhält man eine Färbung, die je nach der Concentration der Lösung vom Rosenfarbenen bis in's Braune spielt. In trockenen Substanzen weist man die Nitrate nach, indem man ein wenig der Substanz mit Kupferspähnen zusammenbringt, darauf einige Tropfen Schwefelsäure giesst und erhitzt; ist ein Nitrat vorhanden, so entwickeln sich Dämpfe von Stickoxyd, die O absorbiren und das Probirglas mit rothen Dämpfen von Stickstoffperoxyd anfüllen. Auf Kohle erhitzt verpuffen die Nitrate.

VI. Entdeckung. Rutherford entdeckte 1772, dass die atmosphärische Luft einen Bestandtheil enthält, welcher weder das Athmen noch das Verbrennen unterhalten kann. 1777 ermittelten Scheele und Lavoisier fast gleichzeitig die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft und somit auch die Natur des N. Ammoniak und Salpetersäure sind schon seit dem 13. Jahrhundert bekannt; Berthollet bestimmte 1785 die Zusammensetzung des Ammoniaks, Cavendish 1784 die der Salpetersäure.

## Phosphor. P.

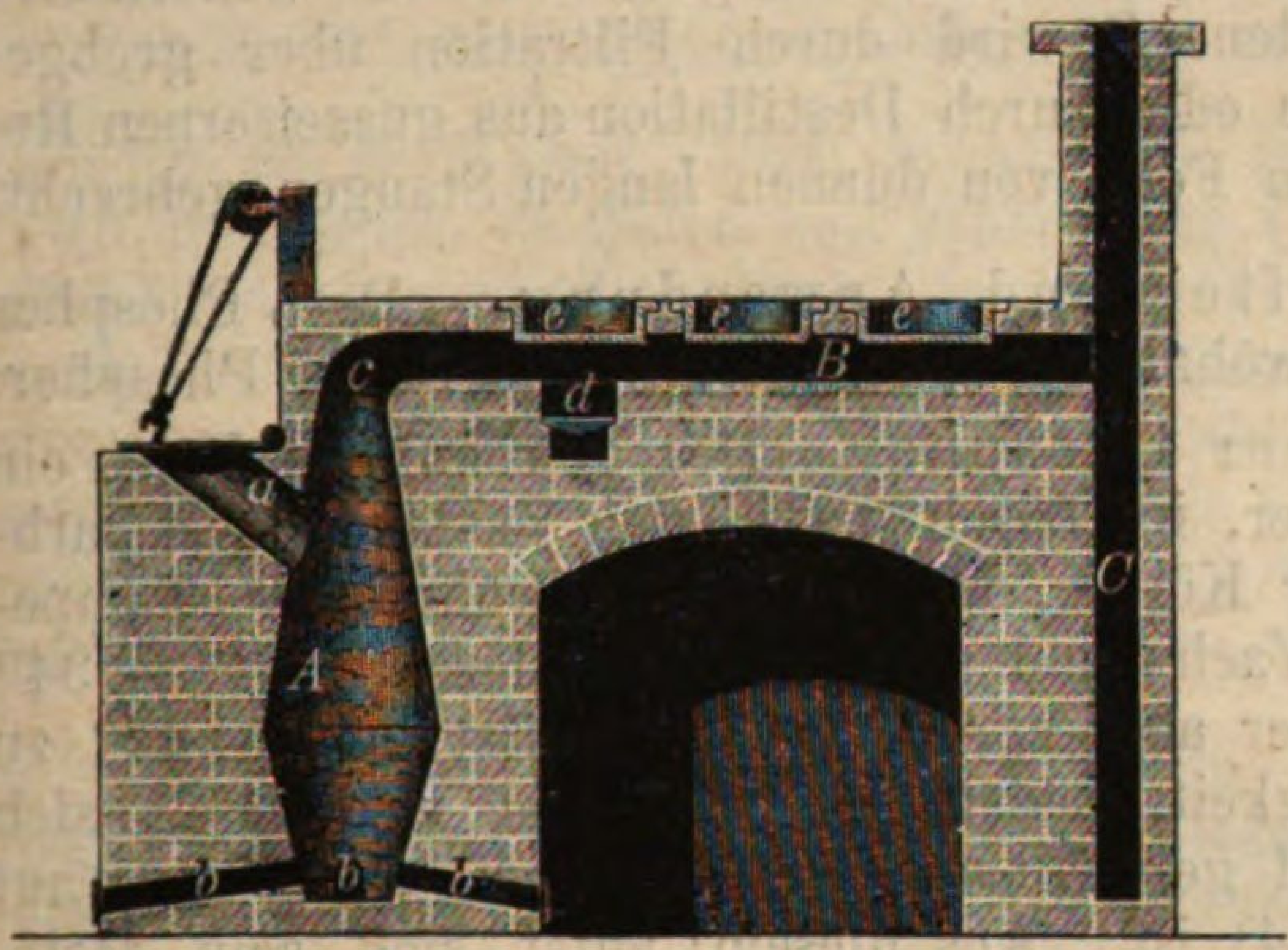
A. G. = 31; V. G. = 1,83—2,34.

I. Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nie frei, sondern gewöhnlich mit O und Metallen verbunden in der Form phosphorsaurer Salze oder Phosphate vor. Durch Verwitterung der phosphorsäurehaltigen Mineralien, unter denen der Apatit: $3Ca_3(PO_4)_2 + Ca\begin{cases}Cl\\Fl\end{cases}$, das wichtigste ist, geht der P in die Ackerkrume über. Die Pflanzen nehmen denselben daraus auf und sammeln ihn hauptsächlich in dem Samen an. Aus dem Pflanzenreich geht er in das Thierreich über, wo er in der grössten Menge vorkommt. Die menschlichen und thierischen Knochen bestehen vorwaltend aus Calciumphosphat; ferner findet sich der P im Fleische, im Blute, in der Nerven- und Gehirnsubstanz, im Harn u. s. w.

II. Darstellung. Man stellt den P aus den Knochen dar. Dieselben bestehen zu $1/3$ aus organischen Substanzen (Leimsubstanz, Fett), zu $2/3$ aus Calciumphosphat und Calciumcarbonat und werden zur Zerstörung der ersteren in einem Schachtofen weiss gebrannt.

Fig. 33 zeigt den Durchschnitt eines solchen Ofens, der Schacht A wird durch a mit Knochen beschickt, welche, durch etwas Holz entzündet, in ihrem Fett und ihrer Leimsubstanz hinreichendes Brennmaterial finden. Die Luft dringt durch die Oeffnungen b b b ein, durch welche auch die gebrannten Knochen, **Knochenasche**, entfernt werden. Die Feuergase sind auf ihrem Wege genöthigt, über die Rostfeuerung d zu streichen, woselbst sie vollständig verbrennen und die über dem Kanal B befindlichen Concentrationspfannen erwärmen, um dann durch den Schornstein C zu entweichen.

Fig. 33.



Die Knochenasche, welche etwa 80% Calciumphosphat enthält, wird zu feinem Pulver zermahlen und mit verdünnter Schwefelsäure angerührt; unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid schlägt sich Calciumsulfat (Gyps) nieder, in der Flüssigkeit ist saures Calciumphosphat enthalten:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + \left.\begin{matrix}H_4\\ Ca\end{matrix}\right\}(PO_4)_2$$

Calciumphosphat Schwefelsäure Calciumsulfat Saures Calciumphosphat.

Die von dem Calciumsulfat abgegossene Lösung von saurem Calciumphosphat wird bis zur Syrupdicke abgedampft, mit Kohle gemischt und in einem eisernen Kessel zur Rothgluth erhitzt, wobei das saure Calciumphosphat durch Verlust von Wasser in Calciummetaphosphat übergeht:

$$\left.\begin{matrix}H_4\\ Ca\end{matrix}\right\}(PO_4)_2 - 2H_2O = Ca(PO_3)_2$$

Calciumphosphat Wasser Calciummetaphosphat.

Das Gemisch aus Kohle und Calciummetaphosphat wird in einer irdenen Retorte, Fig. 34, a bis zur Weissgluth erhitzt, wobei das Calciummetaphosphat in der Weise reducirt wird, dass $^2/_3$ des Phosphorgehaltes gewonnen werden, während das letzte Drittel in Form von zurückgebildetem Calciumphosphat zurückbleibt:

Fig. 34.



$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + 4P$$

Calciummetaphosphat Kohle Calciumphosphat Kohlenoxyd Phosphor.

Der Phosphordampf und das Kohlenoxydgas gelangen aus der Retorte in die bis zu den seitlichen Ansatzröhren mit Wasser gefüllten Vorlagen b und c, in welchen der P condensirt wird, während das Kohlenoxyd durch ein Ableitungsrohr in den Schornstein entweicht. Der erhaltene P wird durch Filtration über grobgepulverte Knochenkohle oder durch Destillation aus gusseisernen Retorten gereinigt und in Form von dünnen langen Stangen gebracht.

III. Eigenschaften und Anwendung. Der Phosphor kommt vor 1) als gewöhnlicher Phosphor, 2) als rother Phosphor.

1) Gewöhnlicher Phosphor. Der gewöhnliche P ist ein fester, durchscheinender, im frisch destillirten Zustande fast farbloser, wachsglänzender Körper, welcher bei gewöhnlicher Temperatur weich ist wie Wachs und sich schneiden lässt; bei $+ 34^0$ und in der Kälte ist er aber spröde. Er schmilzt bei $+ 44^0$ zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet bei $290^0$ und verwandelt sich dabei in ein farb- und geruchloses Gas, dessen V. G. = 62 (auf Luft bezogen = 4,294) ist. Aus diesem leitet sich sein Moleculargewicht zu 124 ab. Ein Molecül P enthält also nicht zwei Atome, wie die Molecüle fast aller anderen Elemente, sondern vier Atome, da das Atomgewicht des P 31 ist. Sein V. G. ist 1,83.

Der Luft ausgesetzt, erleidet der P bei Temperaturen über $0^0$ langsame Verbrennung, wobei er einen eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch und weisse Dämpfe von Phosphorigsäureanhydrid entwickelt und im Dunkeln ein bläuliches Licht zeigt, dem er seinen Namen verdankt (φῶς Licht und φορός Träger). Der Geruch gehört dem Oxydationsproduct an; P selbst ist geruchlos. Die bei der Oxydation des P an der Luft freiwerdende Wärme bringt grössere Massen zum Schmelzen; steigert sie sich bis zu einem gewissen Punkt, so verbrennt der P unter äusserst starker Lichtentwicklung mit blendend weisser Flamme zu Phosphorsäureanhydrid. Dasselbe geschieht, wenn P an der Luft oder in O bis $60^0$ erhitzt wird. Der P ist überhaupt leicht entzündlich, und zwar um so leichter, in je feinvertheilterem Zustande er sich befindet. Befeuchtet man z. B. mit einer Lösung von P in Schwefelkohlenstoff ein Stück Filtrirpapier und lässt die Flüssigkeit allmählig abdunsten, so entzündet sich der auf dem Papier zurückbleibende feinvertheilte P alsbald von selbst. Die Entzündung des P erfolgt auch durch Reiben, oder wenn man ihn zwischen den Fingern hält, weshalb bei allen Operationen mit P zur Verhütung von Unglücksfällen die grösste Sorgfalt angewendet werden muss und zwar um so mehr, als der P zu den tödtlichen Giften gehört und brennender P sehr gefährliche Brandwunden erzeugt; bei Vergiftungen mit demselben wendet man verdünntes Chlorwasser mit gebrannter Magnesia als Gegenmittel an. Weil sich der P an der Luft leicht oxydirt, so muss man ihn unter Wasser aufbewahren und auch unter Wasser schmelzen. Unter

Wasser bedeckt er sich mit einer weissen, aus einer zahllosen Menge mikroskopischer Krystalle bestehenden Schicht. Wenn man P unter Wasser schmilzt und das Ganze schüttelt bis es unter 44° erkaltet ist, so sind die einzelnen Phosphortröpfchen erstarrt und man hat vertheilten sogenannten granulirten Phosphor.

P ist in Wasser völlig, in Alkohol fast unlöslich. Er löst sich in Aether, in Oelen und ätherischen Oelen wenig, in Benzin und Petroleum ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff, Chlorbisulfid und Phosphortrichlorid in bedeutender Menge. Wenn flüssiger P langsam erkaltet, so krystallisirt er in Rhombendodekaëdern. Dieselben Krystalle setzen sich ab, wenn die Lösungen des P langsam verdunsten. Sie sind farblos und durchsichtig; ihnen gegenüber erscheint der gewöhnliche rasch erkaltete P amorph.

Wegen seiner Eigenschaft, sich beim Reiben sehr leicht zu entzünden, findet der P die ausgedehnteste Anwendung in der Fabrikation der Zündrequisiten. Die Zündmasse der Reibzündhölzchen bereitet man, indem man P in einem eisernen Mörser unter Wasser schmilzt und dann zu dem geschmolzenen P so viel arabisches Gummi, Dextrin oder Leim zusetzt, dass ein dicker Schleim entsteht, welcher bis zum völligen Erkalten der Masse gerührt wird, um den P vollkommen fein zu zertheilen. Darauf reibt man mit der Masse Bleisuperoxyd oder Mennige oder Mangansuperoxyd und Salpeter auf das innigste zusammen und taucht in die flüssige Masse die vorher mit Schwefel, Stearin oder Paraffin überzogenen Spitzen der Hölzchen. Die Hölzchen werden vorsichtig getrocknet. Durch Reiben wird der P entzündet, Bleisuperoxyd oder die anderen zugesetzten sauerstoffreichen Körper geben an ihn O ab, und dadurch entsteht eine so grosse Wärme, dass der Schwefel oder das Stearin, Paraffin etc. entzündet wird, während diese das Holz entzünden. — Der P dient ferner zur Vergiftung der Ratten und Mäuse. Die sogenannte Phosphorpaste wird zu diesem Zwecke dargestellt, indem man P unter Wasser schmilzt und nach und nach ungefähr 64 Th. Mehl hinzusetzt und durch Umrühren innig mengt.

Rother Phosphor. Derselbe entsteht aus dem gewöhnlichen P, wenn er längere Zeit dem gewöhnlichen Tageslichte oder dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, wobei sich die Phosphorstangen mit einer Kruste von gelblich-röthlicher Farbe bedecken. Leichter erhält man ihn, wenn man den gewöhnlichen P in einer Atmosphäre von N oder Kohlensäureanhydrid längere Zeit einer Temperatur von 240—250° aussetzt.

Der rothe Phosphor stellt ein scharlachrothes bis rothbraunes, amorphes Pulver dar, hat das V. G. 2,1, schmilzt erst bei 260° und geht, etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wieder in gewöhnlichen P über. Er ist ohne Geschmack und Geruch und

nicht giftig. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert er sich nicht an der Luft und kann daher trocken aufbewahrt werden. Er leuchtet erst bei 200°, entzündet sich nicht unter 200° und ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen P, namentlich in Schwefelkohlenstoff. Wird er in luftdicht verschlossenen Gefässen anhaltend auf 360° erhitzt, so verdampft ein Theil und bildet beim Erkalten schwarze, mit rother Farbe durchsichtige Krystalle von Metallglanz, deren V. G. = 2,34 ist.

Der rothe P dient zur Fabrikation der schwedischen Zündhölzchen (Antiphosphorfeuerzeuge). Die Zündmasse derselben enthält keinen P, sondern besteht aus Kaliumchlorat, S und Bindemittel, während die Reibfläche mit einem Gemenge von rothem P, Antimonsulfid, Glaspulver und Leim versehen ist.

IV. Verbindungen. Der P verbindet sich mit H und N nur auf indirectem Wege, mit fast allen anderen Elementen direct, mit vielen, wie mit Cl, Br, J, O, S, unter Feuererscheinung. Rother P vereinigt sich weniger leicht mit anderen Elementen als gewöhnlicher. Man nennt die Phosphorverbindungen mit Ausnahme der Verbindungen des P mit den Elementen der Chlor- und Sauerstoffgruppe Phosphide.

Die Metallphosphide stellt man entweder durch Erhitzen der Metalle in Phosphordampf oder durch Glühen von Phosphaten mit Kohle dar. Sie sind meist krystallinische, in Wasser unlösliche, zuweilen durch Wasser, fast immer durch Säuren unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzbare Körper. Bei Luftabschluss können sie ohne Zersetzung zu erleiden erhitzt werden, dagegen werden sie sehr leicht durch Erhitzen an der Luft oxydirt und geben Phosphate oder Gemenge von Metall oder Metalloxyd und Phosphorsäureanhydrid.

### a. Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphor bildet mit H drei Verbindungen:

$H_3P$ Phosphorwasserstoffgas;

$$H_4P_2 = \begin{array}{c} H_2P \\ | \\ H_2P \end{array} \text{ flüssiger Phosphorwasserstoff;}$$

$$H_2P_4 = \begin{array}{c} HP{=}P \\ | \\ HP{=}P \end{array} \text{ fester Phosphorwasserstoff.}$$

1. **Phosphorwasserstoffgas**: $H_3P$, soll sich durch freiwillige Zersetzung phosphorhaltiger organischer Körper, z. B. beim Faulen von Fischen bilden und soll die Ursache der Irrlichter und anderer Phosphorescenzen sein, jedoch liegen dafür keine bestimmten Beweise vor. Es kann dargestellt werden:

1) Durch Erhitzen von P mit einer concentrirten Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd:

| $4P$ | $+ 3H_2O$ | $+ 3NaHO$ | $= 3NaH_2PO_2$ | $+ H_3P$ |
|---|---|---|---|---|
| Phosphor | Wasser | Natriumhydroxyd | Natriumhypophosphit | Phosphorwasserstoff. |

2) Indem man Calciumphosphid, das man durch Ueberleiten von Phosphordampf über rothglühenden Kalk darstellt, durch Wasser zersetzt:

| $2Ca_3P_2$ | $+ 14H_2O$ | $= Ca(H_2PO_2)_2$ | $+ 5Ca(HO)_2$ | $+ 8H$ | $+ 2H_3P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Calciumphosphid | Wasser | Calciumhypophosphit | Calciumhydroxyd | Wasserstoff | Phosphorwasserstoff. |

Das Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses, coërcibles Gas von widerlichem, knoblauchähnlichem Geruche. Es ist ein starkes Gift, wenig löslich in Wasser, löslicher in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen. Es ist leicht entzündlich, verbrennt mit leuchtender Flamme und weissem Rauche zu Phosphorsäureanhydrid und Wasser, ist aber in reinem Zustande nicht selbstentzündlich. Das nach den angegebenen Methoden bereitete Phosphorwasserstoffgas ist selbstentzündlich, verdankt aber diese Eigenschaft nur der Beimengung von etwas flüssigem Phosphorwasserstoff. Es verliert diese Eigenschaft, wenn man das über Wasser aufgefangene Gas einige Zeit am Lichte stehen lässt oder mit einigen Stoffen, wie Kohle, S in Berührung bringt.

Es reagirt nicht basich wie Ammoniak. Obgleich ohne basische Reaction, ist es doch in anderen Beziehungen dem Ammoniak sehr analog. Es verbindet sich z. B. mit Brom- und Jodwasserstoffsäure zu krystallisirten Verbindungen von der Zusammensetzung $H_4PBr$ und $H_4PJ$, die dem Ammoniumbromid und Jodid entsprechen. Durch Wasser oder Basen werden diese Salze zerlegt.

Um selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas darzustellen, füllt man einen kleinen Kolben A (Fig. 35) bis zu $^2/_3$ mit concentrirter Natriumlauge, fügt ein Stück P hinzu und giesst dann auf die Oberfläche der Flüssigkeit Aether, um durch die Verdampfung desselben die Luft zu entfernen. Man verschliesst hierauf den Kolben durch einen Kork, welcher mit einer rechtwinkeligen Röhre B und ausserdem mit einem Trichter C versehen ist. Der Trichter ist da, wo der Hals in die Erweiterung übergeht, durch einen kleinen Kork luftdicht verschlossen. Das innere Ende der rechtwinkeligen Röhre reicht kaum bis unter den Kork; die untere Mündung des Trichterhalses etwa bis in die Mitte des Kolbens. Das äussere Ende der rechtwinkeligen Röhre ist durch einen kurzen Kautschukschlauch mit einer gebogenen in das Wasser der Wanne D führenden Röhre verbunden. Erhitzt man den Kolben, so tritt schon bei wenig erhöhter Tem-

Fig. 35.



peratur der oben beschriebene Prozess ein. Die durch das Wasser in die Luft tretenden Blasen von Phosphorwasserstoffgas entzünden sich nun von selbst und hinterlassen beim Verbrennen weisse Dampfringe, welche in die Höhe steigen und sich dabei fortwährend erweitern. Will man den Versuch unterbrechen, so entfernt man die erhitzende Flamme. An die Stelle des sich condensirenden Wasserdampfes tritt nun von der pneumatischen Wanne Wasser in den Kolben ein. Ist der Kolben bis zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet, so füllt man den Kegel des Trichters mit Wasser und lüftet den den Kegel verschliessenden Kork. Während das Wasser aus dem Trichter in den Kolben fliesst, giesst man so viel Wasser nach, dass der Trichter mit Wasser gefüllt bleibt. Auf diese Weise wird alles Phosphorwasserstoffgas durch die Austrittsröhre aus dem Kolben getrieben. Wollte man den Kolben öffnen, während noch Phosphorwasserstoffgas in demselben enthalten ist, so würde leicht eine Explosion entstehen können.

2. **Flüssiger Phosphorwasserstoff**: $H_4P_2$, ist in dem auf die eben beschriebene Weise dargestellten selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff enthalten und scheidet sich daraus beim Durchleiten durch eine stark abgekühlte Röhre als eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit ab. Er ist selbst entzündlich und eine Spur seines Dampfes reicht hin, diese Eigenschaft verbrennlichen Gasen, wie z. B. H, Kohlenoxyd und dem gasförmigen Phosphorwasserstoff mitzutheilen. Er zersetzt sich leicht von selbst in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff:

$$\underset{\text{Flüssiger Phosphorwasserstoff}}{5H_4P_2} = \underbrace{\underset{\text{gasförmiger}}{6PH_3} + \underset{\text{fester}}{H_2P_4}}_{\text{Phosphorwasserstoff.}}$$

3. **Fester Phosphorwasserstoff**: $H_2P_4$. Denselben erhält man am leichtesten durch Zersetzen von Calciumphosphid mit warmer concentrirter Salzsäure oder durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas in Salzsäure.

Er ist ein gelbes, flockiges, in Wasser unlösliches Pulver, welches an der Luft nicht phosphorescirt und sich erst bei 160° entzündet.

## b. Phosphor und die Nichtmetalle der Chlorgruppe.

### α) Phosphor und Chlor.

Der P vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar unter Feuererscheinung in zwei Verhältnissen mit Cl zu:

$PCl_3$ Phosphortrichlorid oder Phosphorchlorür und
$PCl_5$ Phosphorpentachlorid oder Phosphorchlorid.

1. **Phosphortrichlorid** oder **Phosphorchlorür**: $PCl_3$. Diese Verbindung bereitet man, indem man einen langsamen Strom von völlig trocknem Cl in eine tubulirte und mit Vorlage versehene Retorte leitet, welche trockenen geschmolzenen P enthält. Der P verbindet sich mit dem Cl und das Trichlorid geht über.

Es bildet eine farblose, unangenehm riechende und rauchende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,45 und deren Siedepunkt = 78° ist. P löst sich darin in grosser Menge. Mit Wasser zersetzt es sich in phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Phosphortrichlorid}}{PCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Clorwasserstoffsäure}}{3HCl} + \underset{\text{Phosphorige Säure.}}{H_3PO_3}$$

2. **Phosphorpentachlorid** oder **Phosphorchlorid**: $PCl_5$, erhält man, indem man auf P oder Phosphortrichlorid einen Ueberschuss von trocknem Cl einwirken lässt, oder, indem man in eine Lösung von P in Schwefelkohlenstoff trockenes Cl leitet.

Es bildet eine gelbliche krystallinische Masse von angreifendem Geruch, welche sehr flüchtig ist, obgleich sie erst bei 150° siedet. In Berührung mit Wasser wird es in Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

| $PCl_5$ | + | $4H_2O$ | = | $5HCl$ | = | $H_3PO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Phosphorpentachlorid | | Wasser | | Chlorwasserstoffsäure | | Phosphorsäure. |

Es absorbirt Wasser aus der Luft, indem es Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorid bildet:

| $PCl_5$ | + | $H_2O$ | = | $2HCl$ | + | $PCl_3O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Phosphorpentachlorid | | Wasser | | Chlorwasserstoffsäure | | Phosphoroxychlorid. |

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,7, deren Siedepunkt = 110° ist, und die sich gegen Wasser wie das Pentachlorid verhält.

### β) Phosphor und Brom.

Löst man 1 Atom P in Schwefelkohlenstoff und fügt zu der Lösung drei Atome Brom, so erhält man nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs flüssiges Phosphortribromid: $PB_3$. Durch neues Hinzufügen von Br verwandelt sich dasselbe in das feste Phosphorpentabromid: $PBr_5$. Beide Verbindungen entsprechen in ihren Eigenschaften denen des Cl.

### γ) Phosphor und Jod.

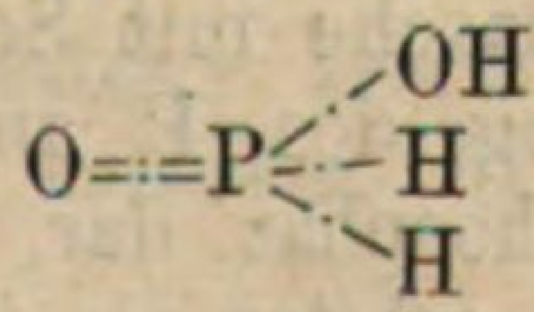
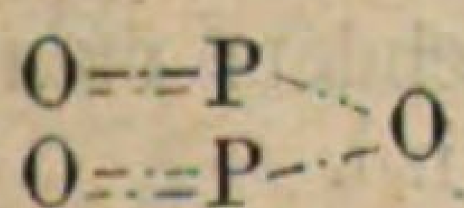
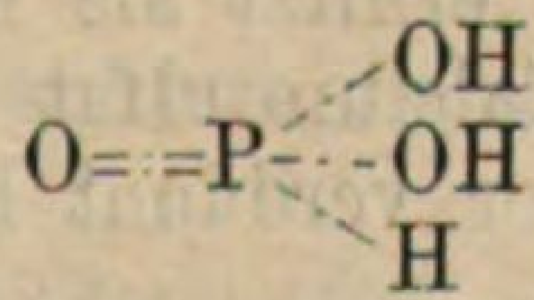
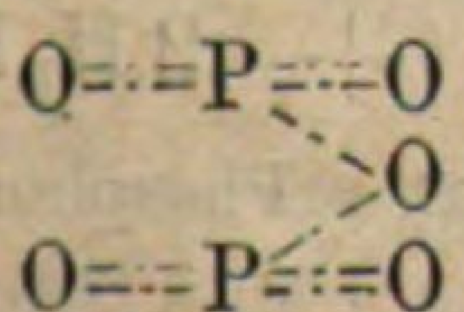
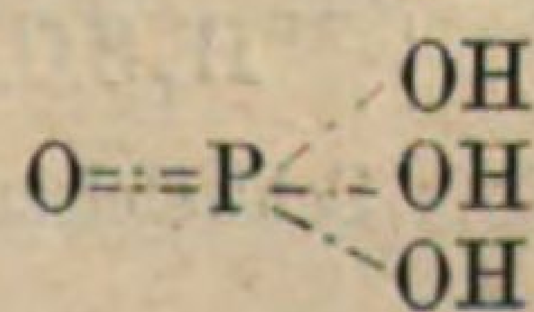
P vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung, aber ohne Feuererscheinung mit J. Es entstehen hierbei zwar chemische Verbindungen, allein immer vermengt mit einem Ueberschuss des einen oder anderen Elements. Durch Auflösen von P und J in Schwefelkohlenstoff im Atomverhältniss erhält man die Verbindungen Phosphordijodid: $PJ_2$ und Phosphortrijodid: $PJ_3$. Die erstere dieser Verbindungen krystallisirt in schön orangegelben Prismen, die letztere in dunkelrothen sechsseitigen Tafeln. Beide zersetzen sich mit Wasser sofort in phosphorige Säure, Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff (Phosphoniumjodid).

Die Phosphorchloride, -Bromide und -Jodide werden in der organischen Chemie sehr häufig angewandt. Man bedient sich derselben, um in manchen Verbindungen O durch Cl, Br oder J zu ersetzen.

## c. Phosphor und die Elemente der Sauerstoffgruppe.

### α) Phosphor und Sauerstoff.

Man kennt folgende Sauerstoffverbindungen des P:

| Oxyde: | | Säuren: | |
|---|---|---|---|
| $(P_2O)$ = | Unterphosphorigsäureanhydrid; |  | unterphosphorige Säure; |
| $P_2O_3$ =  | Phosphorigsäureanhydrid; |  | phosphorige Säure; |
| $P_2O_5$ =  | Phosphorsäureanhydrid. |  | Phosphorsäure. |

Die Säuren des P enthalten alle drei Wasserstoffatome, aber diese Wasserstoffatome verhalten sich in Folge der verschiedenen Constitution der Phosphorsäuren verschieden. Die Phosphorsäure allein ist trihydrisch oder fähig ihre drei Atome Wasserstoff für eine äquivalente Menge Metall auszutauschen. Die phosphorige Säure ist dihydrisch, die unterphosphorige Säure ist monohydrisch, d. h. jene kann zwei, diese kann eines ihrer drei Wasserstoffatome gegen Metall austauschen. Die unterphosphorige Säure bildet daher nur eine Klasse von Salzen, welche durch die Formel $M'H_2PO_2$ ausgedrückt werden. Die phosphorige Säure bildet zwei Klassen von Salzen, ausdrückbar durch die Formeln $M'_2HPO_3$ und $M'H_2PO_3$. Die Phosphorsäure bildet drei Klassen von Salzen, ausdrückbar durch die Formeln $M'_3PO_4$, $M'_2HPO_4$ und $M'H_2PO_4$.

## 1. Phosphorsäureanhydrid, Phosphorsäure und ihre Salze.

**Phosphorsäureanhydrid**: $P_2O_5$, erhält man durch Verbrennen von trocknem P in einem Ueberschuss von trockner Luft oder von trocknem O.

Phosphorsäureanhydrid ist eine schneeweisse, flockige Masse, welche rasch Wasserdampf aus der Luft anzieht und zu Phosphorsäure $H_3PO_4$ zerfliesst, wesshalb es als vortreffliches Trockenmittel für Gase häufig im Laboratorium Verwendung findet. Es löst sich im Wasser mit einem zischenden Geräusch. Das Phosphorsäureanhydrid verbindet sich hiebei mit einem Theil des Wassers, und hierdurch entsteht eine so bedeutende Temperaturerhöhung, dass ein anderer Theil des Wassers sich plötzlich unter Zischen in Wasserdampf verwandelt. Beim Rothglühen treibt es die flüchtigeren Anhydride aus ihren Salzen aus:

**Phosphorsäure**: $H_3PO_4$ oder $\left.\begin{matrix}H_3\\PO\end{matrix}\right\}O_3$ kann man darstellen:

1. Durch Oxydation des P mit Salpetersäure. 1 Th. P wird mit 15 Th. verdünnter Salpetersäure vom V. G. 1,2 erhitzt, bis er gelöst ist und die überschüssige Salpetersäure dann durch Abdampfen verjagt:

$$\underset{\text{Phosphor}}{P_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{5HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Stickoxyd}}{5NO} + \underset{\text{Phosphorsäure.}}{3H_3PO_4}$$

2. Im Grossen gewinnt man die Phosphorsäure durch Behandeln von Knochenasche mit Schwefelsäure. Man stellt sich auf die bei Darstellung des P angegebene Weise eine Lösung von saurem Calciumphosphat dar, dampft dieselbe auf ein kleines Volumen ein und erhitzt sie mit Schwefelsäure im Ueberschusse. Es schlägt sich Calciumsulfat nieder, das, nachdem man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt hat, abfiltrirt wird.

$$\underset{\text{Saures Calciumphosphat}}{\left.\begin{matrix}H_4\\Ca\end{matrix}\right\}(PO_4)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO_4} + \underset{\text{Phosphorsäure.}}{2H_3PO_4}$$

Die Säure wird dann abgedampft, gelinde geglüht, um die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure auszutreiben, und hierauf wieder in Wasser gelöst.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Lösung von Phosphorsäure oder wässrige Phosphorsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche angenehm sauer schmeckt. Sie zersetzt beim Kochen die Salze der meisten flüchtigen Säuren. Wird sie soweit abgedampft, dass sie eine Temperatur von 150° angenommen hat, so krystallisirt die Phosphorsäure beim Abkühlen in harten farblosen Prismen heraus. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich und lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser auf. Wird die Phosphorsäure auf 215° erhitzt, so entsteht durch Austritt von Wasser eine Anhydrosäure, welche **Pyrophosphorsäure** genannt wird.

$$\begin{array}{l} O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-OH\end{array}} \\ O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-OH\end{array}} \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\end{array}} \\ \quad\;\; >O \\ O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\end{array}} \end{array}$$

$$\underset{\text{Phosphorsäure}}{2H_3PO_4} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Pyrophosphorsäure.}}{H_4P_2O_7}$$

Wird sie dagegen bis zur Rothgluth erhitzt, so bleibt eine andere Anhydrosäure zurück, welche **Metaphosphorsäure** oder **glasige Phosphorsäure** (acid. phosphor. glaciale) genannt wird:

$$O{=}P{\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-OH\end{array}} = H_2O + O{=}P{\begin{array}{l}{=}O\\-OH\end{array}}$$

$$\underset{\text{Phosphorsäure}}{H_3PO_4} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Metaphosphorsäure.}}{HPO_3}$$

Beide Anhydrosäuren, die Pyro- und Metaphosphorsäure sind sowohl von der gewöhnlichen Phosphorsäure als auch in ihren Eigenschaften unter sich wesentlich verschieden; in ihrer wässrigen Lösung verwandeln sie sich durch Aufnahme von Wasser bald wieder in die gewöhnliche Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure dient als Arzneimittel, sowie zur Darstellung vieler Präparate.

**Phosphate oder phosphorsaure Salze.** Die Phosphorsäure ist, wie bereits erwähnt, trihydrisch; es existiren daher drei Reihen phosphorsaurer Salze:

$M'_3PO_4$ oder $\left.\begin{array}{l}M'_3\\PO\end{array}\right\}O_3$, normales Phosphat

$\left.\begin{array}{l}H\\M'_2\end{array}\right\}PO_4$ oder $\left.\begin{array}{l}HM'_2\\PO\end{array}\right\}O_3$, anderthalbfachsaures Phosphat

$\left.\begin{array}{l}H_2\\M'\end{array}\right\}PO_4$ oder $\left.\begin{array}{l}H_2M'\\PO\end{array}\right\}O_3$, dreifachsaures Phosphat.

Die Phosphate der Alkalimetalle werden durch Sättigen von Phosphorsäure mit Alkali-Hydroxyden oder Carbonaten dargestellt. Das Natriumphosphat: $\left.\begin{matrix}H\\Na_2\end{matrix}\right\}PO_4 \,.\, 12\,aq.$, das Handelsartikel ist, stellt man durch Zersetzung einer heissen Lösung von dreifach saurem Calciumphosphat (erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Knochenasche) mit Natriumcarbonat dar:

$$\underset{\text{dreifachsaures Calciumphosphat}}{CaH_4(PO_4)_2} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{2\,Na_2CO_3}$$

$$= \underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO_2} + \underset{\text{anderthalbfachsaures Natriumphosphat.}}{2\left.\begin{matrix}H\\Na_2\end{matrix}\right\}PO_4}$$

Nach dem Kochen filtrirt man die Lösung des Natriumphosphats vom unlöslichen Calciumcarbonat ab und dampft bis zur Krystallisation ein. Das normale und das dreifachsaure Natriumphosphat wird aus dem anderthalbfachsauren Natriumphosphat gewonnen, indem man entweder Natriumhydroxyd oder Phosphorsäure zufügt. Die unlöslichen Phosphate bereitet man durch Fällung der löslichen Metallsalze mit alkalischen Phosphaten, oder durch Behandeln kohlensaurer Salze mit Phosphorsäure.

Von den normalen Phosphaten sind allein die der Alkalimetalle in Wasser löslich. Ihre Lösungen haben eine stark basische Reaction und werden selbst von Kohlensäureanhydrid zersetzt, indem Gemische von Carbonaten und anderthalbfachsauren Phosphaten entstehen. — Von den anderthalbfachsauren Phosphaten sind die der Alkalimetalle löslich. Man bezeichnet sie häufig als neutrale Phosphate; jedoch haben auch ihre Lösungen eine schwach basische Reaction. Die übrigen anderthalbfachsauren Phosphate sind unstabile und meist unlösliche Verbindungen, die eine starke Neigung haben, in lösliche dreifachsaure und unlösliche normale Salze zu zerfallen. — Die dreifachsauren Phosphate sind alle im Wasser löslich und bilden stark saure Lösungen. Die meisten normalen Phosphate lösen sich mehr oder weniger reichlich in wässeriger Phosphorsäure, Salpetersäure und Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in dreifachsaure Salze übergehen. — Die normalen Phosphate nicht flüchtiger Metalle widerstehen meistens dem Einfluss der Rothglühhitze. Aber die dreifachsauren Salze geben Metaphosphate und die anderthalbfachsauren Pyrophosphate.

Für das Leben der Pflanzen und Thiere sind die Phosphorsäure und ihre Salze von grosser Bedeutung, indem sie zu den wichtigsten Nahrungsstoffen derselben gehören. Die meisten Pflanzen bedürfen zu ihrer Vegetation des P und nehmen denselben in Form von Phosphorsäure oder vielmehr von Phosphaten auf, und gerade diejenigen Pflanzen, welche in ihren Samenkörnern am meisten Phos-

phor enthalten, wie die Getreidearten, sind es, welche dem Menschen zur Nahrung dienen und zum Theil die zu seinem Leben nöthige Menge Phosphorsäure liefern. Ausserdem erhält der thierische Organismus durch Trinkwasser und animalische Nahrung Phosphorsäure zugeführt. Der Boden enthält wie erwähnt kleine Mengen verwitterter phosphorsäurehaltiger Mineralien, wie z. B. Apatit; durch die Wirkung des Kohlensäureanhydrids, welches in Regenwasser gelöst in die Erde dringt und das Calciumphosphat löst, gelangt die Phosphorsäure in die Pflanze. Durch zweckmässigen phosphorsäurehaltigen Dünger geben wir der Erde diejenige Menge Phosphorsäure wieder, welche wir derselben durch die Vegetation entzogen. Eine wichtige Eigenschaft der Ackerkrume kommt dieser Düngung zu Hilfe. Filtrirt man eine verdünnte Lösung von Phosphaten durch einen mit Erde gefüllten Trichter, so enthält die ablaufende Flüssigkeit nichts oder nur mehr Spuren davon; eine braune Mistjauche fliesst farblos durch eine Schichte Erde und hat nebenbei ihren Gehalt an Phosphaten, Kaliumverbindungen und Ammoniak abgegeben. Jeder Boden besitzt mehr oder weniger diese Fähigkeit, die genannten Substanzen, die Nährstoffe der Pflanzen zu absorbiren und festzuhalten als ein wesentliches Moment in der Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit.

## a. Pyrophosphorsäure und ihre Salze.

**Pyrophosphorsäure oder Tetradiphosphorsäure:** $H_4P_2O_7$ oder $\left.\begin{matrix}H_4\\P_2O_3\end{matrix}\right\}O_4$, entsteht, wie bereits angeführt wurde, durch Erhitzen der Phosphorsäure bis auf 215°. Gewöhnlich gewinnt man sie dadurch, dass man Bleipyrophosphat in Wasser suspendirt und durch diese Mischung Schwefelwasserstoffgas leitet:

$$\underset{\text{Bleipyrophosphat}}{Pb_2P_2O_7} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2H_2S} = \underset{\text{Bleisulfid}}{2PbS} + \underset{\text{Pyrophosphorsäure.}}{H_4P_2O_7}$$

Die Pyrophosphorsäure bildet eine glasartige Masse, die begierig Feuchtigkeit an sich zieht, aber beim Zusammenbringen mit Wasser kein Geräusch, wie Phosphorsäureanhydrid hervorbringt. Sie wird zu Metaphosphorsäure, wenn man sie zum Rothglühen erhitzt und zu Phosphorsäure, wenn man sie mit Wasser kocht.

**Pyrophosphate oder pyrophosphorsaure Salze:** $M'_4P_2O_7$ oder $\left.\begin{matrix}M'_4\\P_2O_3\end{matrix}\right\}O_4$. Die Pyrophosphorsäure ist tetrahydrisch; ihre 4 Atome H sind in den normalen Salzen ganz, in den sauren meist zur Hälfte durch Metallatome ersetzt.

Normale Pyrophosphate können durch Glühen von anderthalbfachsauren Phosphaten oder durch Sättigen von Pyrophosphorsäure mit Basen erhalten werden. Natriumpyrophosphat z. B. erhält man durch Glühen des anderthalbfachsauren Natriumphosphats: $2\left.\begin{matrix}H\\Na_2\end{matrix}\right\}PO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7$. Die sauren Salze können durch Neutralisiren einer bestimmten Menge Pyrophosphorsäure mit einer Base und Zusatz von ein Drittel, ein oder drei Portionen Säure gebildet werden.

Von den normalen Pyrophosphaten sind die der Alkalimetalle allein in Wasser löslich. Ihre Lösungen sind schwach basisch und können nicht erhitzt werden, ohne in Phosphate überzugehen.

### b. Metaphosphorsäure und ihre Salze.

**Metaphosphorsäure**: $HPO_3$ oder $\left.\begin{matrix}H\\PO_2\end{matrix}\right\}O$, entsteht, wenn man Phosphorsäureanhydrid in Wasser löst:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

oder wenn man Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure zum Rothglühen erhitzt. Auch kann man die Metaphosphorsäure wie die Pyrophosphorsäure durch Zersetzung des Bleimetaphosphats mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Sie wird aus Fabriken unter dem Namen glasige Phosphorsäure (Acid. phosph. glaciale) in den Handel gebracht.

Die Metaphosphorsäure ist ein durchsichtiger, farbloser, glasartiger, zerfliesslicher, fester Körper, der sich langsam, obgleich ziemlich reichlich in Wasser löst und damit eine stark saure Lösung bildet. Wässerige Metaphosphorsäure verwandelt sich durch Absorption von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei der Hitze des kochenden Wassers rasch in Phosphorsäure, ohne durch den dazwischen liegenden Zustand der Pyrophosphorsäure hindurchzugehen. Die Metaphosphorsäure verflüchtigt sich bei heller Rothglühhitze vollständig.

**Metaphosphate** oder **metaphosphorsaure Salze**: $M'PO_3$ oder $\left.\begin{matrix}M'\\PO_2\end{matrix}\right\}O$. Diese Salze erhält man durch Glühen eines dreifachsauren Phosphats eines feuerbeständigen Metalls oder eines anderthalbfachsauren Phosphats eines feuerbeständigen Metalls und eines flüchtigen Metalls. Natriummetaphosphat z. B. stellt man leicht dar, indem man anderthalbfachsaures Natriumammoniumphosphat zum Rothglühen erhitzt:

$$\left.\begin{matrix}H\\(NH_4)'\\Na\end{matrix}\right\}PO_4 = NH_3 + H_2O + NaPO_3$$

Natriumammoniumphosphat Ammoniak Wasser Natriummetaphosphat.

Die Metaphosphate der Alkalimetalle sind schmelzbare lösliche Salze, die gewöhnlich nicht krystallisirt sind. Die Metaphosphate werden durch andere Säuren (selbst schwache wie Essigsäure) leicht zersetzt. Durch Kochen mit Wasser werden sie in Phosphate übergeführt.

Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure und ihre Salze lassen sich durch eine Eiweisslösung und durch Silbernitrat von einander unterscheiden. Phosphorsäure verändert eine Eiweisslösung nicht. Völlig oder theilweise neutralisirte Phosphorsäure sowie die löslichen Phosphate geben mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat.

Pyrophosphorsäure verändert eine Eiweisslösung nicht. Im neutralisirten Zustande gibt sie sowie die Lösungen ihrer Salze mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat.

Metaphosphorsäure macht eine Eiweisslösung gerinnen (coaguliren). Ihre Salzlösungen geben mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silbermetaphosphat und machen auf Zusatz von Essigsäure eine Eiweisslösung gerinnen.

## 2. Phosphorigsäureanhydrid, phosphorige Säure und ihre Salze.

**Phosphorigsäureanhydrid**: $P_2O_3$, entsteht beim gelinden Erwärmen von überschüssigem P in einem Strom von trockener atmosphärischer Luft. Man bringt in ein stumpfwinklig gebogenes und an dem einen Ende in eine feine Oeffnung ausgezogenes Glasrohr ein Stück P, erhitzt dasselbe und lässt nun einen langsamen trockenen Luftstrom durch die Röhre streichen. Das Anhydrid

verdichtet sich dabei in den kälteren Theilen der Röhre als weises voluminöses Pulver. Dasselbe ist leicht flüchtig und riecht knoblauchartig. (Der Geruch des P rührt her von der Bildung des Phosphorigsäureanhydrids). Es absorbirt das Wasser der Luft mit Begier und unter starker Erwärmung. Noch heftiger reagirt es, wenn man es mit Wasser besprengt. Es löst sich darin mit zischendem Geräusch zu phosphoriger Säure.

**Phosphorige Säure**: $H_2(HPO_3)''$ oder $\left.\begin{matrix}H_2\\HPO\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht zugleich mit Phosphorsäure, wenn P an feuchter Luft langsam oxydirt. Zu ihrer Darstellung bringt man Phosphorstangen in Glasröhren und legt 12 bis 20 Stück derselben so in einen Glastrichter, dass keine Berührung der Phosphorstangen stattfinden kann. Den Trichter stellt man auf eine zum Theil mit Wasser gefüllte Flasche und überdeckt das Ganze mit einer offenen Glasglocke. Das durch langsame Verbrennung des P gebildete Phosphorigsäureanhydrid fällt in die Flasche hinunter und löst sich in dem Wasser auf. Rascher erhält man sie durch wechselseitige Zersetzung von Wasser und Phosphortrichlorid:

| $PCl_3$ | + | $3H_2O$ | = | $3HCl$ | + | $H_2(HPO_3)''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Phosphortrichlorid | | Wasser | | Chlorwasserstoffsäure. | | Phosphorige Säure. |

Man entfernt die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen.

Die phosphorige Säure kommt meist in der Form eines dicken nicht krystallisirbaren Syrups vor, kann jedoch krystallisirt erhalten werden, wenn man eine ziemlich concentirte Lösung abkühlt. Sowohl der Syrup, wie die Krystalle sind sehr zerfliesslich. Ihre wässrige Lösung, eine stark saure Flüssigkeit, zieht an der Luft O an und geht in Phosphorsäure über. Sie ist ein starkes Reductionsmittel und zersetzt die Salze des Goldes, Silbers und des Quecksilbers.

**Phosphite oder phosphorigsaure Salze.** Die phosphorige Säure bildet zwei Klassen von Salzen:

$M'_2(HPO_3)''$ oder $\left.\begin{matrix}M'_2\\HPO\end{matrix}\right\}O_2$ — normales Phosphit

$\left.\begin{matrix}H\\M'\end{matrix}\right\}HPO_3$ oder $\left.\begin{matrix}HM'\\HPO\end{matrix}\right\}O_2$. — saures Phosphit.

Diese Salze bereitet man durch Einwirkung der Säure auf Basen oder durch Wechselzersetzung von Phosphiten mit anderen Salzen. Ihre Lösungen sind, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, ziemlich stabil. Sie schlagen metallisches Gold, Silber, Quecksilber aus deren Lösungen nieder. Die normalen Phosphite mit Ausnahme derer der Alkalimetalle sind wenig löslich; die sauren Phosphite sind löslicher. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Wasserstoffentwicklung in Pyrophosphate, bei einigen unter Bildung von Phosphormetall.

## 3. Unterphosphorige Säure und ihre Salze.

Das Anhydrid der unterphosphorigen Säure, welches $P_2O$ sein würde, ist unbekannt.

**Unterphosphorige Säure**: $H(H_2PO_2)'$ oder $\left.\begin{matrix}H\\H_2PO\end{matrix}\right\}O$. Man zersetzt eine Lösung von Bariumhypophosphit mittelst Schwefelsäure nach der Gleichung:

| $Ba(H_2PO_2)_2$ | + | $H_2SO_4$ | = | $BaSO_4$ | + | $2H(H_2PO_2)'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Bariumhypophosphit | | Schwefelsäure | | Bariumsulfat | | Unterphosphorige Säure. |

Die klare vom Bariumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft. Die unterphosphorige Säure ist eine syrupdicke, nicht krystallisirbare Flüssigkeit von stark saurer Reaction. Sie ist eines der kräftigsten Reductionsmittel, indem sie in eine höhere Oxydationsstufe des P überzugehen strebt. Aus Lösungen von Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen wird durch sie das Metall regulinisch gefällt.

**Hypophosphite** oder **unterphosphorigsaure Salze**: $M'(H_2PO_2)'$ oder $\left.\begin{matrix}M' \\ H_2PO\end{matrix}\right\}O$. Kocht man P mit Lösungen von Kalium-, Natrium-, Calcium- oder Bariumhydroxyd, oder lässt man Wasser auf Calcium- oder Bariumphosphid einwirken, so erhält man die entsprechenden Hypophosphite (siehe Darstellung des Phosphorwasserstoffgases). Viele Hypophosphite bereitet man durch doppelte Zersetzung.

Die Hypophosphite sind meist krystallisirt und in Wasser löslich. Einige lösen sich auch in Alkohol. Im trocknen Zustande halten sie sich an der Luft, aber ihre Lösungen oxydiren sich leicht, besonders bei Siedhitze. Beim Erhitzen der trockenen Salze zersetzen sie sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Wasser in Pyro- und Metaphosphate, bei einigen unter Bildung von Phosphormetall.

### β) Phosphor und Schwefel.

Der P verbindet sich direkt mit dem S zu vier bestimmten Sulfiden: $P_4S$, $P_2S$, $P_2S_3$ und $P_2S_5$. Um bei der Bereitung dieser Verbindungen alle Gefahr durch Explosion zu vermeiden, wendet man den P als rothen an.

Die Verbindungen mit niedrigerem Schwefelgehalt Tetraphosphormonosulfid: $P_4S$ und Diphosphormonosulfid: $P_2S$, entstehen durch Zusammenschmelzen der passenden Mengen P und S unter Wasser bei sehr gelinder Wärme. Erstere bildet eine farblose, letztere eine gelbe, ölige, durchsichtige Flüssigkeit. Beide sind selbstentzündlich, kaltes Wasser greift sie kaum an. Kochendes Wasser zersetzt sie rasch.

Die anderen zwei Sulfide des P, das Phosphortrisulfid: $P_2S_3$, und das Phosphorpentasulfid: $P_2S_5$, können erhalten werden, indem man P mit der nöthigen Menge S in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid erhitzt. Beide Sulfide bilden gelbe, leicht schmelzbare, feste Körper, die durch Wasser und noch rascher durch alkalische Lösungen zersetzt werden.

Die sämmtlichen vier Sulfide sind leichter entzündlich als der P selbst. Sie lösen sich in alkalischen Sulfiden zu Sulfosalzen, welche den verschiedenen Oxysalzen des P entsprechen.

V. Erkennung. P geht mit den Dämpfen von kochendem Wasser leicht über. Man erkennt daher P in Vergiftungsfällen, falls er noch nicht völlig oxydirt ist, durch das Leuchten der Dämpfe im Dunkeln, wenn die mit Schwefelsäure angesäuerte Masse in einem der Seite 19 beschriebenen Destillirapparate, dessen Rohr bb′ von Glas ist, der Destillation unterworfen wird. Bringt man in die Dämpfe einen mit Silberlösung getränkten Papierstreifen, so bildet sich bei Vorhandensein von P ein dunkelgrau und metallisch glänzender Ueberzug. Dem Kerne der Wasserstoffgasflamme ertheilt der P eine schön smaragdgrüne Färbung. Alle Metall-Phosphide liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit einem Gemenge von Natriumcarbonat mit Salpeter Phosphorsäure oder ein Phosphat, die durch Magnesiumsulfat und Ammoniak nachgewiesen werden können.

Phosphorsäure und die löslichen Phosphate geben mit einer Lösung von Magnesiumsulfat, Ammoniak und Ammoniumchlorid einen charakteristischen krystallinischen Niederschlag, der aus $\left.\begin{matrix}(NH_4)' \\ Mg\end{matrix}\right\} PO_4$ . 6 aq. besteht. Wenn man das Phosphorsäuresalz glüht, so verwandelt es sich in Magnesiumpyrophosphat:

$$2\left.\begin{matrix}(NH_4)' \\ Mg\end{matrix}\right\} PO_4 = 2NH_3 + H_2O + Mg_2P_2O_7.$$

Durch Wägen dieses Rückstandes bestimmt man gewöhnlich die Menge der in einer Substanz anwesenden Phosphorsäure. Mit Silbernitrat zusammengebracht geben sie einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, der in Ammoniakflüssigkeit und Salpetersäure löslich ist. Versetzt man die neutrale oder schwach saure Lösung eines Phosphates mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat und erwärmt gelinde, so scheidet sich ein gelber Niederschlag (phosphormolybdänsaures Ammonium) aus. Die Phosphate mit Schwefelsäure befeuchtet, ertheilen am Platindrahte in die Flamme gehalten dem Mantel desselben eine fahl grüne Färbung.

VI. Entdeckung. Der P wurde 1669 von Brandt und unabhängig von ihm von Kunkel entdeckt und aus Harn, welcher Phosphate enthält, dargestellt. Gahn zeigte 1769 sein Vorkommen in den Knochen, und Scheele lehrte ihn daraus abscheiden. — Das Phosphorwasserstoffgas wurde 1783 von Gengembre entdeckt. — Boyle fand 1681, dass beim Verbrennen des P ein saurer Körper entstehe; Marggraf fand 1743, dass dieser Körper Phosphorsäure sei und Lavoisier lehrte deren chemische Zusammensetzung.

---

Die Elemente der Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen und der Antimongruppe: Antimon, Wismuth, bilden zusammen eine natürliche Familie. Sie treten sämmtlich sowohl dreiwerthig als auch fünfwerthig auf. Arsen, das letzte Glied der Stickstoffgruppe und Antimon, das erste Glied der Antimongruppe, bilden den Uebergang zu den Metallen. Während bei dem Arsen noch sämmtliche Sauerstoffverbindungen einen stark sauren Charakter zeigen, ist die Sauerstoffverbindung, in welcher das Antimon als dreiwerthiges Element functionirt, schon basischer Natur und setzt sich mit Säuren zu Salzen um und nur die Verbindung, in welcher es fünfwerthig erscheint, besitzt einen deutlich ausgesprochenen sauren Charakter. Arsen ist demnach zu den Nichtmetallen, Antimon zu den Metallen zu rechnen. Der grossen Aehnlichkeit wegen, welche die Verbindungen des Arsens mit denen des Antimons zeigen, werden wir aber dasselbe mit den Elementen der Antimongruppe abhandeln.

## § 45. Borgruppe.

### Bor. B. (Dreiwerthig.)

A. G. = 11; V. G. = 2,68.

I. Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur nur wenig verbreitet und nie frei vor, sondern stets verbunden mit O als Borsäure, entweder frei (Sassolin) oder in Verbindung mit Metallen, als Natriumsalz (Tinkal oder Borax), Magnesiumsalz (Boracit) und Calcium- und Natriumsalz (Boronatrocalcit).

II. Darstellung und Eigenschaften. Das B kann man nach zwei verschiedenen Methoden darstellen, wovon jede dieses Element mit verschiedenen Eigenschaften begabt erhalten lässt:

1. Man zersetzt Borsäureanhydrid in der Glühhitze durch Natrium und erschöpft die Masse mit Wasser, welches man mit Salzsäure angesäuert hat.

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid}}{2B_2O_3} + \underset{\text{Natrium}}{3Na} = \underset{\text{Natriumborat}}{3NaBO_2} + \underset{\text{Bor.}}{B}$$

Das so erhaltene B ist amorph und von grünlich brauner Farbe.

2. Man setzt Borsäureanhydrid mit überschüssigem Aluminium der stärksten Weissgluth aus; es bildet sich Aluminiumoxyd und B.

$$\underset{\text{Aluminium}}{2Al} + \underset{\text{Borsäureanhydrid}}{B_2O_3} = \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{Al^{VI}O_3} + \underset{\text{Bor.}}{2B}$$

Das zuerst reducirte B löst sich alsdann in dem geschmolzenen Aluminium und scheidet sich beim langsamen Erkalten desselben in Krystallen aus. Die geschmolzene Masse kocht man zuerst mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd, dann mit Salzsäure und trennt das B hierauf mechanisch von dem beigemengten Aluminiumoxyd. In diesem Falle ist das B durchsichtig, gelblich und bildet Prismen mit quadratischer Basis. Das krystallisirte B hat das V. G. 2,68 und ist fast so hart und lichtbrechend wie der Diamant; man nennt es daher Diamantbor.

Das B schmilzt bei keiner Temperatur. Während das amorphe B an der Luft erhitzt sehr leicht und mit grossem Glanze verbrennt, widersteht das krystallisirte B bei stärkstem Erhitzen der Oxydation. Selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich nur oberflächlich. Das amorphe B wird von Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen, das krystallisirte dagegen widersteht der Einwirkung derselben.

Unter der Bezeichnung graphitartiges Bor wurde früher eine dritte allotropische Modification des B beschrieben, welche jedoch nach neueren Untersuchungen eine Verbindung von B und Aluminium ist.

III. Verbindungen. Eine Verbindung des B mit H ist nicht bekannt; mit Cl, Br, O, S und N verbindet es sich direkt, indirekt auch mit Fl.

## a. Bor und die Elemente der Chlorgruppe.

**Borchlorid** oder **Chlorbor**: $BCl_3$, bildet sich beim Erhitzen von B in Chlorgas unter Feuererscheinung. Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man einen Chlorstrom über ein zur Rothguth erhitztes Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle:

$$B_2O_3 + 3C + 6Cl = 3CO + 2BCl_3$$

Borsäureanhydrid Kohlenstoff Chlor Kohlenoxyd Borchlorid.

Das Borchlorid bildet eine farblose, stark rauchende, schon bei 17° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Borsäure zersetzt:

$$BCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3BO_3$$

Borchlorid Wasser Chlorwasserstoffsäure Borsäure.

**Borbromid**: $BBr_3$, wird durch directe Einwirkung von Bromdämpfen auf zur Rothgluth erhitztes B erhalten und ist dem Borchlorid ähnlich.

**Borfluorid** oder **Fluorbor**: $BFl_3$. Diese Verbindung lässt sich durch Erhitzen eines Gemenges von Calciumfluorid, Schwefelsäure und Borsäureanhydrid darstellen:

$$3CaFl_2 + 3H_2SO_4 + B_2O_3 = 3CaSO_4 + 3H_2O + 2BFl_3$$

Calciumfluorid Schwefelsäure Borsäureanhydrid Calciumsulfat Wasser Borfluorid.

Das Borfluorid bildet ein stechend riechendes, an der Luft Nebel bildendes Gas, welches sich in Berührung mit Wasser in Borsäure und in Säuren von wenig bekannter Constitution zersetzt, die man Fluorborsäure: $HBO_2 + 3HFl$ und Borfluorwasserstoffsäure: $HFl + BFl_3$ oder $HBFl_4$ genannt hat.

## b. Bor und die Elemente der Sauerstoffgruppe.

### α) Bor und Sauerstoff.

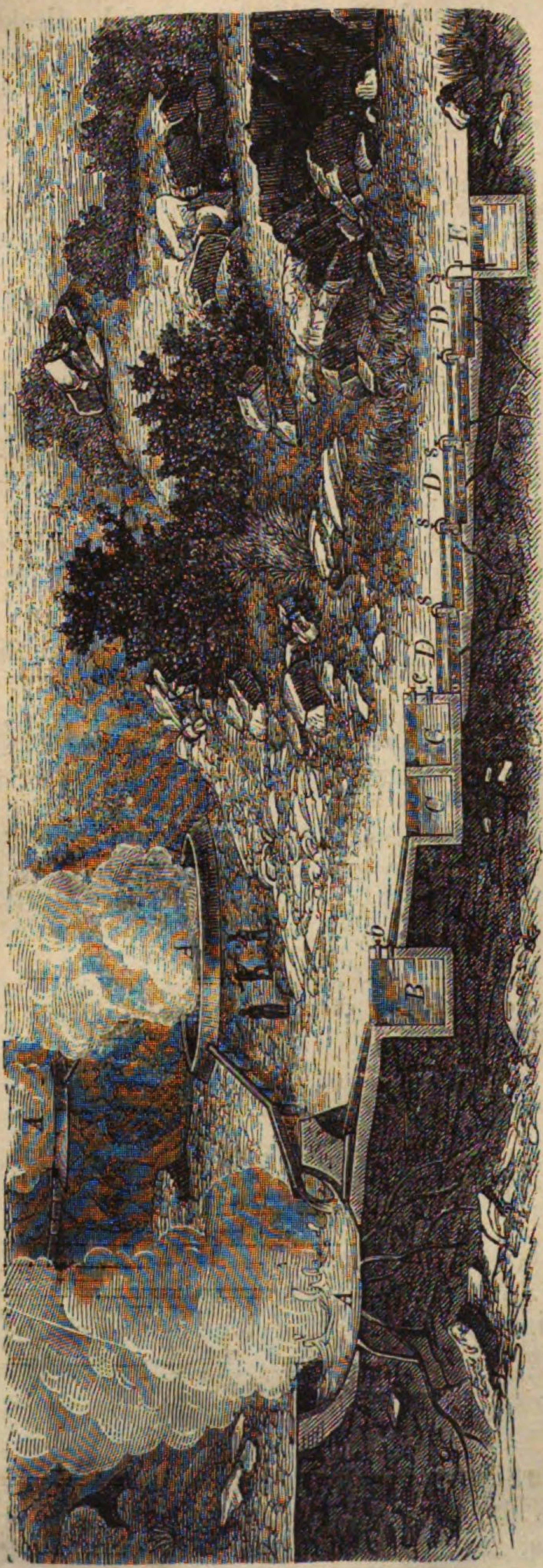
An sauerstoffhaltigen Verbindungen des B kennt man bis jetzt nur das Borsäureanhydrid $B_2O_3$ und die Borsäure $H_3BO_3$.

**Borsäureanhydrid**: $B_2O_3$. Wird Borsäure bis über Rothgluth erhitzt, so verliert sie all ihren H in Form von Wasser und schmilzt zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchsichtig glasigen Masse, dem Borsäureanhydrid, erstarrt:

$$2H_3BO_3 - 3H_2O = B_2O_3.$$

Das Borsäureanhydrid verflüchtigt sich erst in Weissglühhitze. Lässt man Borsäureanhydrid längere Zeit an der Luft liegen, so wird es undurchsichtig, weiss, zerfällt zu Pulver und verwandelt sich unter Wasseraufnahme wieder in Borsäure.

Fig. 36.



**Borsäure:** $H_3BO_3$. In gewissen Gegenden Italiens, vorzugsweise in den sogenannten *Maremme di Toscana*, entweichen aus der Erde fortwährend heisse Gas- und Dampfströme (Fumarolen), welche Borsäure in geringer Menge enthalten. Diese Borsäure concentrirt sich in den um die Mündung der Gasströme sich bildenden Ansammlungen von Wasser (laguni, Sümpfe) und wird hieraus durch Verdampfen des Wassers als rohe Borsäure erhalten, welche man durch abermaliges Krystallisiren reinigt.

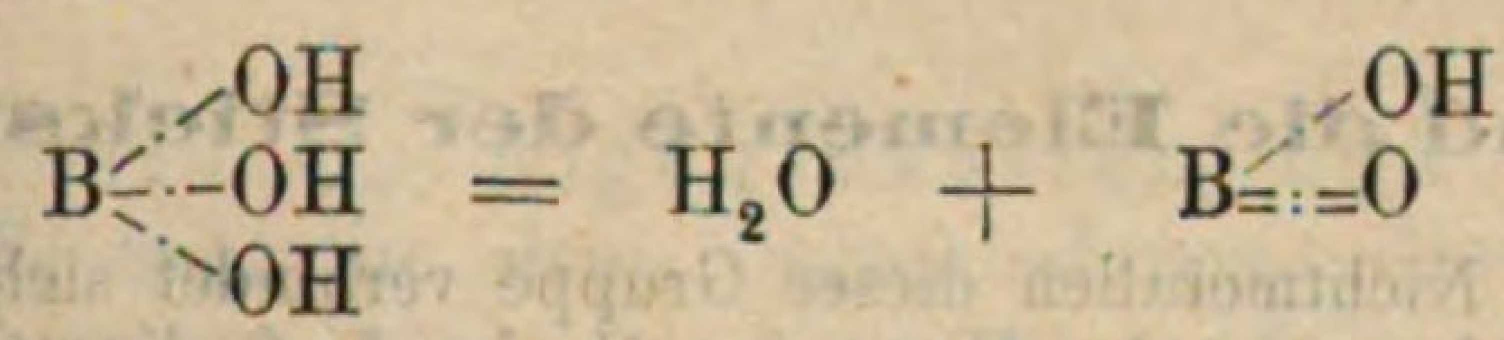
Fig. 36 zeigt eine Anlage für Borsäuregewinnung. A A A sind grosse, gemauerte mit Wasser gefüllte Bassins, gleichsam künstliche Lagunen, B C C die Klärbehälter, in welchen sich die Schlammtheile, die in dem Lagunenwasser suspendirt sind, absetzen, D D die bleiernen Abdampfpfannen, E Behälter für die concentrirte Borsäurelösung. Die Zapfen b und c dienen zum Ablassen der klaren Flüssigkeit, s s sind Bleiheber zur Ueberführung der Flüssigkeit aus einer Pfanne in die andere; unter den letzteren circulirt bei o o der Dampfstrom der Fumarolen, durch welchen die Abdampfung erfolgt. Aus dem Behälter E bringt man die concentrirte Lösung in die Krystallisirbottiche.

Im Kleinen gewinnt man die Borsäure, indem man Borax in dem 4 fachen Gewichte heissen Wassers auflöst und zu dieser Lösung Chlorwasserstoffsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit Lakmuspapier stark röthet. Beim Erkalten scheidet

sich die Borsäure in Krystallen aus, die man gut abtropfen lässt und mit etwas Wasser abwäscht. Will man sie ganz rein haben, so muss man sie nochmals in kochendem Wasser auflösen und daraus krystallisiren lassen.

Die Borsäure bildet tafel- oder schuppenförmige Krystalle, welche sich in kaltem Wasser schwer (4/100), in heissem leicht (33/100) lösen. Ihre Auflösung röthet nur schwach Lakmuspapier, bräunt aber Curcumapapier. Die löslichen Basen haben ebenfalls die Eigenschaft, Curcumapapier zu bräunen; Säuren stellen die gelbe Farbe des von Basen veränderten wieder her, während das von Borsäure gefärbte unverändert bleibt. Borsäure löst sich auch in Alkohol. Trotz ihrer Feuerbeständigkeit verflüchtigt sich die Borsäure in ihren wässrigen Lösungen in nicht unerheblicher Menge mit dem Wasserdampfe, in noch reichlicherer Menge in weingeistiger Lösung; letztere Lösung brennt mit schön grüner Flamme, oder was dasselbe ist, Borsäure ertheilt der Flamme des Alkohols eine grüne Färbung.

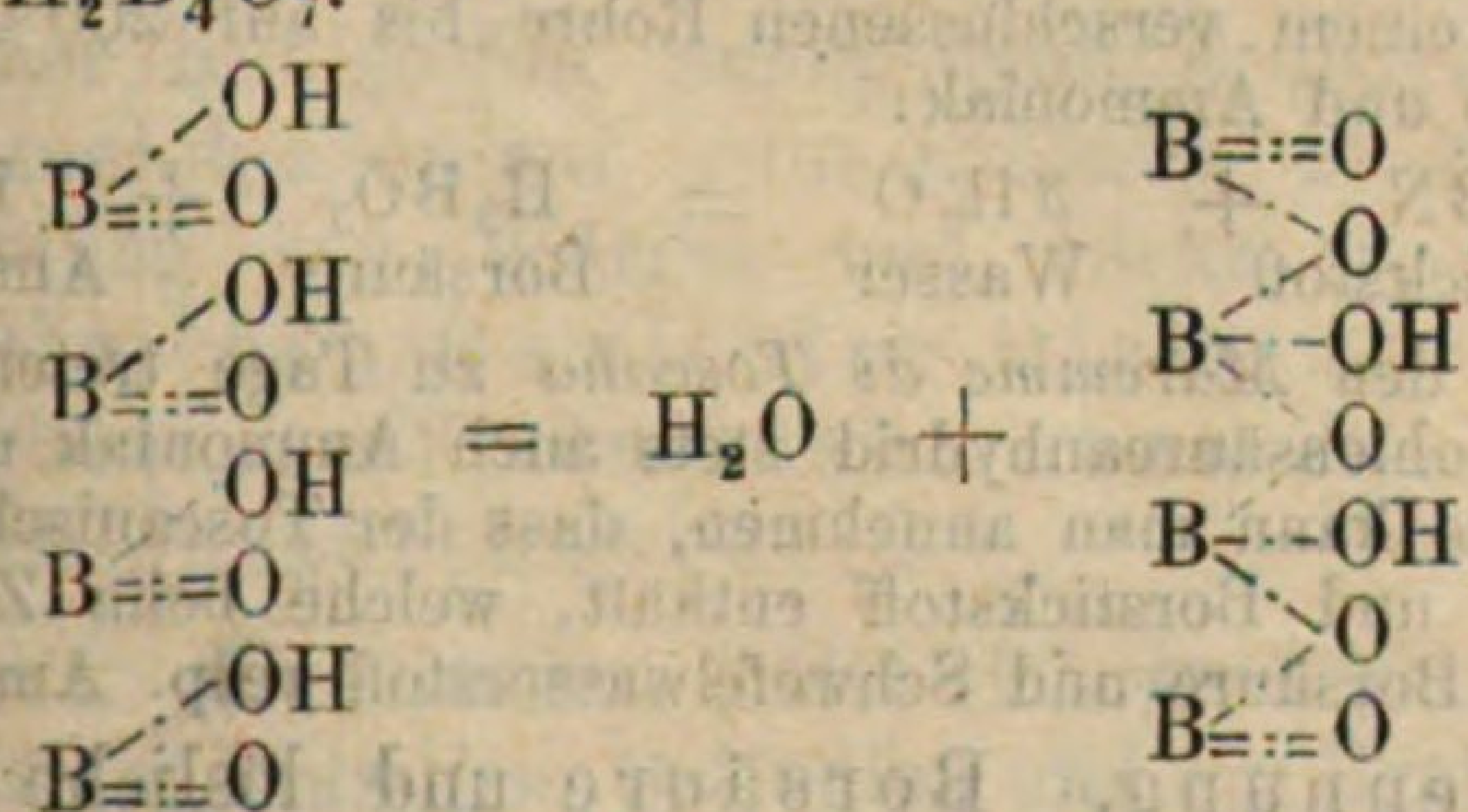
Beim Erhitzen bläht sich die Borsäure stark auf, und bei 100° verliert sie ein Molecül Wasser und geht in die Anhydrosäure $HBO_2$ über:



$$H_3BO_3 = H_2O + HBO_2$$

Borsäure Wasser Metaborsäure.

Beim Erhitzen bis zur Rothgluth entsteht durch Austreten von 5 Molecülen Wasser aus 4 Molecülen Borsäure oder durch Austreten von einem Molecül Wasser aus 4 Molecülen der vorhin erwähnten Anhydrosäure eine zweite Anhydrosäure von der Zusammensetzung $H_2B_4O_7$.



$$4\,HBO_2 = H_2O + H_2B_4O_7.$$

Metaborsäure Wasser Ditetraborsäure.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids wegen aber zersetzt sie als solches in der Hitze viele Salze, selbst Salze mit starken Säuren, wie die Sulfate unter Entwicklung der betreffenden Anhydride.

**Borate oder borsaure Salze.** Die meisten Borate entsprechen nicht der normalen Borsäure, sondern der Anhydrosäure $H_2B_4O_7$, sind daher $M'_2B_4O_7$ zusammengesetzt, so der Borax, das weitaus wichtigste Salz der Borsäure.

Die löslichen Borate werden durch Einwirkung von Borsäure auf Basen dargestellt; die unlöslichen erhält man durch Wechselzersetzung.

Die Borate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich, alle aber sind in Säuren löslich. Alle sind leicht schmelzbar und befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körper. Aus diesem Grunde benutzt man gewisse Borate (s. Borax) als sogenannte Flussmittel, d. h. um Schmelzungen einzuleiten.

### β) Bor und Schwefel.

Zum Weissglühen erhitztes B verbrennt in Schwefeldampf mit rothem Lichte zu **Borsulfid**: $B_2S_3$, einem weissen Körper, der sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Borsäure zersetzt:

$$\underset{\text{Borsulfid}}{B_2S_3} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3H_2S} + \underset{\text{Borsäure.}}{2H_3BO_3}$$

## c. Bor und die Elemente der Stickstoffgruppe.

Unter den Nichtmetallen dieser Gruppe verbindet sich der N mit dem B. Das amorphe B kann in der Hitze den N der Luft direct absorbiren, indem es damit **Borstickstoff**: BN, bildet. Man erhält diese Verbindung auch durch sehr heftiges Glühen eines Gemenges von Borsäureanhydrid und Kohle im Stickstoffstrom:

$$\underset{\text{Borsäureanhydrid}}{B_2O_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{6C} + \underset{\text{Stickstoff}}{2N} = \underset{\text{Borstickstoff}}{2BN} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{6CO}$$

Der Borstickstoff bildet ein weisses, leichtes, amorphes, unschmelzbares Pulver, welches, in eine Flamme gehalten, mit intensivem, grünlich weissem Lichte leuchtet. Er ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Mit Wasser in einem verschlossenen Rohre bis auf 200° erhitzt, zerlegt er sich in Borsäure und Ammoniak:

$$\underset{\text{Borstickstoff}}{BN} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Borsäure}}{H_3BO_3} + \underset{\text{Ammoniak.}}{H_3N}$$

Da die in den *Maremme di Toscana* zu Tage tretenden Dämpfe neben Borsäure und Kohlensäureanhydrid stets auch Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthalten, so kann man annehmen, dass der Toscanische Boden in grossen Tiefen Borsulfid und Borstickstoff enthält, welche beim Zusammentreten mit Wasser sich zu Borsäure und Schwefelwasserstoff resp. Ammoniak zersetzen.

IV. Erkennung. Borsäure und lösliche Borate geben mit Bariumsalzen einen weissen, in verdünnter Salzsäure und in Ammoniumchlorid löslichen Niederschlag von Bariumborat. Mischt man ein Borat mit Schwefelsäure und Alkohol, und zündet letzteren an, so brennt er mit schön grüner Flamme. Taucht man in die Lösung eines Borats in Salzsäure einen Streifen Curcumapapier, so wird derselbe, auch wenn nur Spuren von Borsäure vorhanden sind, braun.

V. Entdeckung. Borate sind längere Zeit bekannt, aber erst 1702 entdeckte Homberg im Borax die Borsäure, aus welcher 1807 gleichzeitig Davy in England und Gay-Lussac und Thenard in Frankreich das B isolirten. Das krystallisirte B wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville dargestellt.

## § 46. Kohlenstoffgruppe.

### (Vierwerthige Nichtmetalle.)

### Kohlenstoff. Carbonium. C.

A. G. ≐ 12; V. G. = 1,6—3,5.

I. Vorkommen. Der Kohlenstoff ist eines der am häufigsten und in der grössten Menge in der Natur vorkommenden Elemente. Er kommt frei vor als Diamant und Graphit, chemisch gebunden in dem Kohlensäureanhydrid der Luft, in den kohlensauren Salzen oder Carbonaten und endlich in allen organischen Körpern und deren fossilen Ueberresten (Steinkohle, Braunkohle).

II. Darstellung, Eigenschaften und Anwendung. Der Kohlenstoff tritt in drei verschiedenen allotropischen Zuständen auf, die man als Diamant, Graphit und amorphen Kohlenstoff oder Kohle unterscheidet. Der C krystallisirt als Diamant im regulären, als Graphit im hexagonalen System, ist also dimorph.

Alle drei Modificationen des C sind geruch- und geschmacklos, selbst bei der erreichbar höchsten Temperatur unschmelzbar und nicht verflüchtigbar, und in Wasser und allen andern Lösungsmitteln (geschmolzenes Eisen ausgenommen) unlöslich. Sie verbrennen, amorpher Kohlenstoff schon beim Erhitzen an der Luft, Diamant und Graphit aber nur beim Erhitzen in reinem O unter starker Entwicklung von Wärme und Licht zu Kohlensäureanhydrid. Aus gleichen Gewichten Diamant, Graphit und amorphen Kohlenstoffs entsteht auch das gleiche Gewicht von Kohlensäureanhydrid.

1. Diamant. Als Diamant findet sich der C relativ selten, und zwar vorzugsweise in Brasilien, Ostindien und am Ural, eingewachsen in einem granitartigen Mineral, meist aber lose im Schuttlande und im Sande von Flüssen. Alle Versuche, den Diamant künstlich darzustellen, sind bis jetzt erfolglos gewesen.

Der Diamant ist vollkommen reiner C, bildet Krystalle des regulären Systems (Octaëder, Pyramidenoctaëder), welche nach den Flächen des Octaëder spaltbar sind und gewöhnlich gekrümmte Flächen und Kanten haben. Er ist durchsichtig, farblos oder ver-

schieden gefärbt und besitzt das grösste Lichtbrechungsvermögen, woher das lebhafte Farbenspiel und der starke Glanz des Diamants rührt. Sein V. G. ist 3,5. Er ist der härteste aller Körper und ist ein Nichtleiter der Electricität. Bei Luftabschluss einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, verwandelt er sich in schwarze Kohle. Diese Thatsache berechtigt zu dem Schluss, dass der Diamant sich nicht bei hoher Temperatur durch einen Schmelzprozess gebildet haben kann. Der Diamant wird als werthvoller Edelstein, zum Schneiden und Ritzen des Glases und als Pulver zum Schleifen des Diamanten und anderer Edelsteine gebraucht.

2. Graphit. Als Graphit (Reissblei, Wasserblei) kommt der C mehr oder minder rein in den ältesten Gebirgen (Urgebirge), besonders bei Passau, zu Borowdale in Cumberland, auf Ceylon und am Ural (Graphit-Alibert) vor. Er wird nicht durch besondere Prozesse künstlich dargestellt, bildet sich aber beim Schmelzen des Eisens in Berührung mit amorpher Kohle, die sich im Eisen auflöst und beim Erstarren desselben als Graphit krystallinisch ausscheidet; solches Eisen heisst graues Roheisen und hinterlässt den Graphit beim Auflösen in Säuren.

Der Graphit bildet weiche, grauschwarze, metallisch glänzende, vollkommen undurchsichtige, stark abfärbende und sich etwas fettig anfühlende Massen, die aus kleinen Krystalltafeln oder Krystallblättchen des hexagonalen Systems bestehen. Er hat ein V. G. von 2,2, leitet die Wärme schlecht, die Electricität aber gut und lässt sich bei Luftabschluss auf die höchsten Temperaturen erhitzen, ohne Veränderung zu erleiden. Der Graphit dient, seiner abfärbenden Eigenschaft wegen, hauptsächlich zur Anfertigung von Bleistiften, indem man ein Gemenge von Graphit und Thon in Form von Stängelchen presst, welch' letztere hierauf gebrannt und in Holz geschiftet werden. Ausserdem wird er wegen seiner Unschmelzbarkeit und Schwerverbrennlichkeit zur Herstellung feuerfester Tiegel (Passauer oder Graphittiegel) verwendet; ferner findet er Anwendung als Anstrich, um Metalle, namentlich Eisen gegen Rost zu schützen (Ofenschwärze), als Schmiermittel zur Verminderung der Reibung an Maschinen, besonders für hölzerne Theile; endlich wird er in der Galvanoplastik benutzt, um die Electricität nicht leitender Gegenstände, auf welchen ein metallischer Niederschlag hervorgebracht werden soll, mit einer leitenden Oberfläche zu versehen.

3. Amorpher Kohlenstoff oder Kohle. Der amorphe C entsteht durch Zersetzung organischer (d. h. kohlenstoffhaltiger) Stoffe und findet sich theils in der Natur vor, theils wird er künstlich dargestellt.

a) Der künstlich dargestellte amorphe C wird erhalten, wenn man organische Substanzen entweder bei nicht hinreichendem Luftzutritt verbrennt oder bei vollkommenem Luftabschluss erhitzt.

Man nennt diesen Vorgang Verkohlung. Die organischen Körper enthalten ausser C noch H und O und häufig auch N, welche Bestandtheile bei der Verkohlung flüchtige Verbindungen geben und entweichen, während der grösste Theil des C und alle nichtflüchtigen Stoffe, welche man im gewöhnlichen Leben Asche nennt, zurückbleiben. Wird die Verkohlung der organischen Körper bei Abschluss der Luft in Apparaten vorgenommen, welche die Aufnahme der flüchtigen Zersetzungsprodukte gestatten, so heisst der Vorgang trockene Destillation.

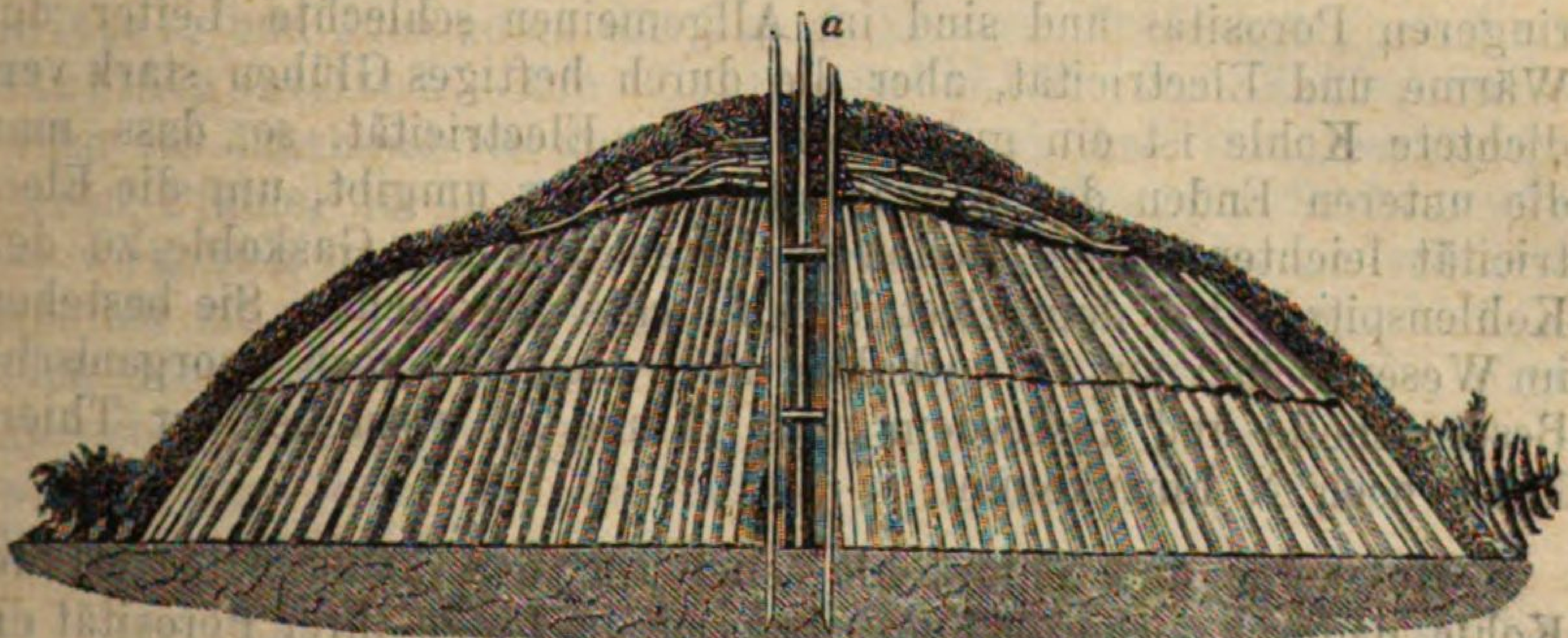
Wenn der organische Körper bei seiner Verkohlung nicht schmilzt, so behält die Kohle seine Struktur, so beim Holz und den mageren Steinkohlen; schmilzt er aber, wie z. B. Zucker, fette Steinkohle (Backkohle), so bildet die Kohle eine schwammige, oft metallglänzende lockere Masse.

Je nach dem Körper, der zur Herstellung der Kohle diente, unterscheidet man verschiedene Arten von Kohle. Die wichtigeren derselben sind:

α) Holzkohle, welche in der Regel durch die Verkohlung des Holzes in den sogenannten Meilern erhalten wird. Sie besitzt noch den ganzen Aschengehalt des Holzes, der ihr durch Auslaugen mit Säuren zum grössten Theil entzogen werden kann.

In der Mitte der Meilerstätte werden drei Stangen a, Fig. 37, in den Boden geschlagen und mit Reisig umwunden. Rings um den dadurch gebildeten Schacht werden die Holzscheite möglichst dicht aneinander gestellt und mit

Fig. 37




Erde und Rasen bedeckt. In dem Schacht wird Feuer angemacht, das gleichmässig nach allen Theilen des Meilers verbreitet wird, um das Holz zu verkohlen.

β) Thierkohle, welche entweder durch Glühen von Blut (Blutkohle) oder Knochen (Knochenkohle) in verschlossenen Gefässen dargestellt wird. Die Aschenbestandtheile dieser Kohle können durch Auslaugen mit Säuren fast vollständig entfernt werden. Sie ist poröser als die Holzkohle.

*γ*) Russ (Kienruss, Lampenruss) entsteht bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffreicher Körper und setzt sich als feines Pulver ab.

*δ*) Gaskohle entsteht durch Zersetzung der bei der Gasfabrikation entstehenden kohlenstoffhaltigen Gase und findet sich an der inneren Wand der Gasretorten als dicke Kruste. Sie ist sehr hart, sehr kleinporig und kann mit der Säge bearbeitet werden.

*ε*) Koks nennt man die Kohlen, welche beim Glühen der Steinkohlen zurückbleiben und welche daher hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation erhalten werden. Sie sind porös und schwer verbrennlich.

b) Der in der Natur vorkommende amorphe C ist in Folge eines Verwesungsprozesses von Pflanzentheilen, namentlich von Holzfaser (Cellulose $C_6H_{10}O_5$) entstanden. Die mit Erde und Wasser bedeckten Pflanzen erlitten hierbei eine ähnliche Zersetzung wie sie die organischen Körper bei der trockenen Destillation erleiden, H und O wurden daraus mehr und mehr entfernt und der C blieb mit kleinen Mengen H und O und den unorganischen Stoffen zurück. Man unterscheidet: Braunkohle mit 60—75 %, Steinkohle mit 75—90 % und Anthracit mit circa 95 % Kohlenstoffgehalt. Braunkohle ist das jüngste, Anthracit das älteste Zersetzungsproduct.

Alle diese Arten von Kohle sind schwarz und undurchsichtig, haben ein V. G. von 1,2—2, je nach ihrer grösseren oder geringeren Porosität und sind im Allgemeinen schlechte Leiter der Wärme und Electricität, aber die durch heftiges Glühen stark verdichtete Kohle ist ein guter Leiter der Electricität, so dass man die unteren Enden der Blitzableiter mit ihr umgibt, um die Electricität leichter in den Boden zu leiten, und die Gaskohle zu den Kohlenspitzen bei dem electrischen Lichte gebraucht. Sie bestehen im Wesentlichen aus C, enthalten aber meistens noch unorganische Bestandtheile und ausserdem noch H und O, wozu bei der Thierkohle noch N hinzukommt.

Holzkohle und Thierkohle sind vor den anderen Arten der Kohle dadurch ausgezeichnet, dass sie in Folge ihrer Porosität ein sehr grosses Volumen von Gas zu absorbiren und verdichten vermögen. Die Holzkohle besitzt diese Eigenschaft in höherem Grade als die Thierkohle. 1 Volum Kohle vermag 35 bis 90 Volumina Gas zu absorbiren.

Taucht man glühende Kohle, um sie bei Abschluss der Luft abkühlen zu lassen, unter Quecksilber, und lässt sie, ohne sie aus dem Quecksilber zu nehmen, in einer Glocke aufsteigen, in welcher trocknes Ammoniakgas abgesperrt ist, so wird das Ammoniak verdichtet und das Quecksilber steigt in Folge dessen ziemlich rasch empor.

Bei der Verdichtung der Gase wird Wärme frei und diese kann, wenn man grössere Mengen feinvertheilte Kohle der Luft aussetzt, so intensiv werden, dass Selbstentzündung eintritt. Das Absorptionsvermögen von Kohle, welche Luft oder andere Gase absorbirt hat, wird durch Ausglühen derselben wieder hergestellt.

Die Kohle absorbirt ferner die Riechstoffe, also besonders die ätherischen Oele, so dass z. B. Eau de Cologne durch Kohle ihres Wohlgeruches beraubt werden kann. Sie wird desshalb benutzt, um Weingeist von seinem übelriechenden Begleiter, dem Fuselöl, zu befreien, und übelriechendes, faulgewordenes Wasser wieder trinkbar zu machen. Ferner vermag die Kohle das Eintreten der Fäulniss bei Pflanzen- und Thierstoffen auf längere Zeit zu verhindern. Desshalb bestreuet man Fleisch, auch offene Wunden, besonders im Sommer mit Kohlenpulver. Aus demselben Grunde wird auch das Trinkwasser auf Schiffen in Fässern aufbewahrt, welche innen verkohlt sind.

Ferners besitzt die Kohle und besonders die Thierkohle, noch die Eigenschaft, gewisse Stoffe, als vorzüglich Farbstoffe, organische Basen (die sogenannten Alkaloïde), Bitterstoffe und auch Metalloxyde aus ihren Lösungen auf sich niederzuschlagen.

Lässt man z. B. mit Wasser verdünnte Tinte, einen Kaffeeaufguss oder braunes Bier längere Zeit mit Kohlenpulver in Berührung und filtrirt dann, so läuft, wenn hinreichend Kohlenpulver angewendet wurde, die Flüssigkeit farblos durch das Filter und der Kaffeeaufguss und das Bier haben ihren bitteren Geschmack verloren.

Die angeführten Eigenschaften der Kohle machen dieselbe (besonders die Holzkohle) zu einem schätzbaren Desinfectionsmittel, und (besonders die Thierkohle) zu einem kräftigen Entfärbungsmittel. Die Unveränderlichkeit der Kohle, selbst wenn sie Jahrhunderte unter der Erde liegt, hat Veranlassung gegeben, Pfähle, die in die Erde kommen, an ihrer Oberfläche vorher zu verkohlen und dadurch vor zu rascher Zerstörung zu schützen. Endlich ist noch hervorzuheben die Wichtigkeit der Holzkohle, und auch der Braun- und Steinkohle als Brennmaterial und als allgemeinstes Reductionsmittel. Die meisten schweren Metalle werden aus ihren in der Natur vorkommenden Oxyden durch Reduction mit Kohle gewonnen.

III. Verbindungen. Ausser dem H und O gibt es kein Element, dessen Verbindungen zahlreicher wären, als den C. Mit H vereinigt er sich durch die Einwirkung eines starken electrischen Stromes direct zu einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung: $C_2H_2$. Ebenso tritt er in höherer Temperatur mit O und S und unter besonderen Umständen auch mit N direct in Verbindung. Mit Cl und Br dagegen vereinigt sich der C nur in statu nascendi und mit den übrigen Nichtmetallen und den meisten Metallen (Eisen und einige andere Metalle geben damit in höherer

Temperatur Kohlenstoffmetalle) als solchen gar nicht. — Der C ist ein nie fehlender Bestandtheil der organischen Verbindungen und es müssten desshalb eigentlich hier nun alle die unzähligen Producte des Lebensprozesses der Pflanzen und Thiere abgehandelt werden. Dies würde aber so viel Raum und Zeit erfordern, dass dadurch das Gewinnen einer Uebersicht über das allgemeine Verhalten der Elemente wesentlich erschwert werden würde. Man ist desshalb übereingekommen, alle Kohlenstoffverbindungen, welche Producte des pflanzlichen oder thierischen Organismus sind oder in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten mit solchen Producten übereinstimmen, für sich in einem besonderen Abschnitte, der organischen Chemie, abzuhandeln. Wir werden daher hier nur einige wenige, einfach zusammengesetzte Kohlenstoffverbindungen besprechen.

### a. Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit H geht der C sehr zahlreiche Verbindungen ein, die zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig oder wohl auch fest sind. Wir führen hier nur zwei dieser Verbindungen, das Sumpfgas $CH_4$ und das Aethylen $C_2H_4$, an, ohne auf deren nähere Beziehungen zu den organischen Verbindungen einzugehen.

**Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff** oder **leichtes Kohlenwasserstoffgas:** $CH_4$. Dasselbe bildet sich bei der trocknen Destillation und der Fäulniss organischer Körper. Mithin ist es ein Gemengtheil der Gase, welche bei der trockenen Destillation von Holz und Steinkohlen entstehen, gleichwie es in Sümpfen, Kloaken u. s. w. sich häufig in Blasen entwickelt. In manchen Steinkohlenflötzen ist es in Spalten eingeschlossen und dringt beim Anhauen derselben mit Gewalt hervor, macht die Luft irrespirabel oder entzündet sich gar an dem nackten Flämmchen des Bergmanns.

In reinem Zustande erhält man das Sumpfgas durch vorsichtiges Erhitzen von 10 Th. Natriumacetat mit 30—40 Theilen Calciumhydroxyd:

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{2\,NaC_2H_3O_2} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Sumpfgas.}}{2\,CH_4}$$

Das Sumpfgas ist ein farb- und geruchloses, permanentes Gas vom V. G. 8 (gegen Luft = 0,56). Es ist leichtentzündlich und verbrennt mit wenig leuchtender, bläulicher Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit 2 Volumen O oder einem solchen Volumen Luft gemischt, welches 2 Vol. O enthält, und angezündet, explodirt es sehr heftig. Man nennt solche Mischungen schlagende Wetter oder feurige Schwaden. Noch immer geschehen aus diesem Grunde in Steinkohlengruben Unglücksfälle, wiewohl die Sicherheitslampe (siehe Seite 207) dagegen schützt. Es findet keine Explosion statt, wenn das Sumpfgas mit einem geringeren

als dem vorher angegebenen Volumen Luft gemischt ist. Mit O oder Luft gemischt kann das Sumpfgas ohne Nachtheil eingeathmet werden. In Wasser ist es wenig, in Alkohol etwas mehr löslich. Das Sumpfgas ist eine sehr beständige Verbindung; sie wird erst bei Weissglühhitze in C und H zersetzt.

**Aethylen, ölbildendes Gas oder schweres Kohlenwasserstoffgas:** $C_2H_4$. Dasselbe findet sich gemischt mit Sumpfgas in den Steinkohlengruben. Es bildet sich bei der trockenen Destillation organischer Körper; ferner bildet es sich auch beim Verbrennen von Wachs und Stearin, Oel etc. und ist ein Hauptbestandtheil der Flamme aller Leuchtmaterialien.

Man erhält das Aethylen durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Alkohol mit 5—6 Th. concentrirter Schwefelsäure.*) Dem Alkohol werden durch die Schwefelsäure die Elemente von einem Molecül Wasser entzogen und es entweicht Aethylen:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Ausserdem bildet sich noch etwas Aether, Schwefligsäureanhydrid und es scheidet sich in dem Kolben eine kohlige Masse ab. Das Gas wird durch Kalkmilch oder eine Lösung von Natriumhydroxyd geleitet, um das Schwefligsäureanhydrid zu beseitigen.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, welches einen ätherischen Geruch besitzt und sich bei — 110° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten lässt. Sein V. G. = 14, gegen Luft = 0,97. Es ist sehr leicht entzündlich und verbrennt in der Luft oder im O mit hellleuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit 3 Vol. O oder 15 Vol. Luft gemengt und angezündet verbrennt es unter ebenso heftiger Explosion, wie das Knallgas. Es kann nicht eingeathmet werden und wirkt auch positiv schädlich. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgelöst (Absorptionscoëfficient bei 15° = 0,16), reichlicher von Alkohol, Kochsalzlösung, rauchender und gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure. Da letztere Sumpfgas nicht absorbirt, kann man mittelst Schwefelsäure die beiden Gase trennen. In der Rothglühhitze zerfällt es in C und Sumpfgas ($C_2H_4 = C + CH_4$), in der Weissglühhitze in C und H ($C_2H_4 = C_2 + H_4$).

*) Man bringt das Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure in einen Kolben und schüttet soviel gewaschenen Quarzsand hinzu, dass der letztere mit der Flüssigkeit einen dicken, kaum noch flüssigen Brei bildet und erhitzt hierauf den Kolben im Sandbade. Der Zusatz von Sand hat den Zweck, eine rasche Wärmeleitung innerhalb jenes Gemenges zu verhindern. Setzt man dem Gemenge keinen Sand hinzu, so fängt dasselbe bei der Temperatur, bei welcher seine Zersetzung eintritt, sehr stark an zu schäumen und tritt gerne in die Entwicklungsröhre über. Bei der Anwendung des Sandes dagegen wird immer nur ein kleiner Theil des Gemenges von Alkohol und Schwefelsäure bis zu seiner Zersetzungstemperatur erhitzt und es ist von einem unangenehmen Schäumen nichts zu bemerken.

Mit Cl gemischt vereinigt es sich mit demselben und bildet eine ölartige Flüssigkeit, das sogenannte Elaylchlorür, $C_2H_4Cl_2$, woher es seinen Namen ölbildendes Gas erhalten hat.

Das Aethylen ist ein Hauptbestandtheil des Leuchtgases und bedingt hauptsächlich die Leuchtkraft desselben.

### b. Kohlenstoff und die Elemente der Chlorgruppe.

Der C vermag sich nicht direct mit dem Cl zu verbinden, er widersteht diesem auch in den höchsten Hitzegraden. Das Mittel, die beiden Elemente an einander zu ketten, besteht in einer fortschreitenden Substitution des H in den Kohlenwasserstoffen bis auf das letzte Atom. Man erhält so aus dem Sumpfgas $CH_4$ das **Kohlenstofftetrachlorid** oder **Kohlensuperchlorid**: $CCl_4$, als dünne, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von einem V. G. = 1,56 und dem Siedepunkt von 77°; aus dem Aethylen $C_2H_4$ das **Kohlenstoffsesquichlorid**: $C_2Cl_6$, in wasserhellen Krystallen mit campherartigem Geruche, welche bei 160° schmelzen, bei 180° sieden, das V. G. 2 besitzen und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Leitet man diese Verbindung durch ein glühendes Rohr, so entsteht das **Kohlenstoffchlorid**: $C_2Cl_4$, als eine aromatisch riechende in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren V. G. = 1,6, Siedepunkt = 122° ist.

Von den Verbindungen des C mit Br ist bis jetzt bloss das dem Kohlenstoffchlorid entsprechende **Kohlenstoffbromid**: $C_2Br_4$, bekannt. Jod und Fluorverbindungen sind noch nicht bekannt.

### c. Kohlenstoff und die Elemente der Sauerstoffgruppe.

#### α) Kohlenstoff und Sauerstoff.

Glühender C vereinigt sich unmittelbar mit O, und zwar je nachdem dieser in vorwiegender oder zurücktretender Menge vorhanden ist, in zwei Verhältnissen zu:

Kohlenmonoxyd oder Kohlenoxyd $CO$ und
Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid $CO_2$.

#### 1. Kohlensäureanhydrid (Kohlensäure) und seine Salze.

Das Kohlensäureanhydrid verbindet sich nicht mit Wasser, es ist also eine eigentliche Kohlensäure, welche nach ihren Salzen die Formel $H_2CO_3$ erhalten müsste, nicht bekannt. Wenn der Kürze halber von Kohlensäure gesprochen wird, so ist immer nur das Anhydrid gemeint.

**Kohlensäureanhydrid**: $CO_2$, findet sich frei in der atmosphärischen Luft (3—6 Vol. in 10,000 Vol.), in allen Brunnen-, Quell- und Flusswässern in mehr oder weniger grosser Menge aufgelöst, ferners chemisch gebunden in den kohlensauren Salzen

oder Carbonaten. In grosser Menge entwickelt sich Kohlensäureanhydrid an unzähligen Stellen aus dem Erdinnern, so in der Hundsgrotte bei Neapel, in der Dunsthöhle bei Pyrmont, bei Eger in Böhmen u. s. f.

Kohlensäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Kohle und kohlenstoffhaltigen Körpern (allen gewöhnlichen Heiz- und Leuchtmaterialien), ferners bildet es sich beim Athmen der Menschen und Thiere, sowie bei der Verwesung, Gährung und Fäulniss organischer Körper.

Um es rein darzustellen, zersetzt man ein kohlensaures Salz, z. B. Calciumcarbonat (Marmor, Kreide) mit einer Säure.

| $CaCO_3$ | + | $2HCl$ | = | $CaCl_2$ | + | $H_2O$ | + | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calciumcarbonat | | Chlorwasserstoffsäure | | Calciumchlorid | | Wasser | | Kohlensäureanhydrid. |

Das Kohlensäureanhydrid ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geschmack und stechendem Geruch. Sein V. G. = 22 (gegen Luft = 1,52); man kann es in der Luft gerade wie eine Flüssigkeit von einem Gefäss in das andere giessen. Auf $1/30$ seines Volums (bei 0°) zusammengedrückt, wird es flüssig und ist in diesem Zustande leichter wie Wasser. Strömt solches flüssiges Kohlensäureanhydrid in die Luft aus, so wird ein Theil gasförmig, ein anderer in Folge der Wärmebindung fest. Es bildet dann einen weissen schneeähnlichen Körper, der bei −79° siedet, trotzdem aber wegen seines geringen Wärmeleitungsvermögens nur langsam verdunstet, und, mit Alkohol oder Aether gemischt, die kräftigste Kältemischung darstellt. Zwischen den Fingern gepresst, zerstört das feste Kohlensäureanhydrid die Haut gerade wie ein heisser Körper.

Kohlensäureanhydrid ist nicht brennbar, das Verbrennen nicht unterhaltend und nicht athembar. Menschen und Thiere ersticken sehr schnell in ihm, auch schon, wenn die Luft nur mit wenigen Procenten Kohlensäureanhydrid gemischt ist. Da letzteres eine anderthalbmal so grosse Dichtigkeit besitzt als die Luft, so sammelt es sich am Boden derjenigen Räume an, in welche es durch Spalten aus der Erde hineindringt, als in der Hundsgrotte, sowie auch in solchen Räumen, in denen Gährungsprozesse vor sich gehen, als in Wein- und Bierkellern, ferners in Kloaken und auch in Brunnen, und bewirkt hier häufig Erstickung von Menschen. Man sollte desshalb solche Räume, bevor man hineinsteigt, untersuchen, ob sie Kohlensäureanhydrid enthalten, also ein Licht hineinhalten, dessen Verlöschen das Kohlensäureanhydrid anzeigt, und dann dasselbe durch starken Luftzug oder durch Hineinwerfen oder Hineinhalten von in Kalkmilch getauchten Strohbündeln entfernen.

Eine Luft, wo viele Menschen geathmet haben, (die ausgeathmete Luft enthält 100 mal mehr Kohlensäureanhydrid, wie

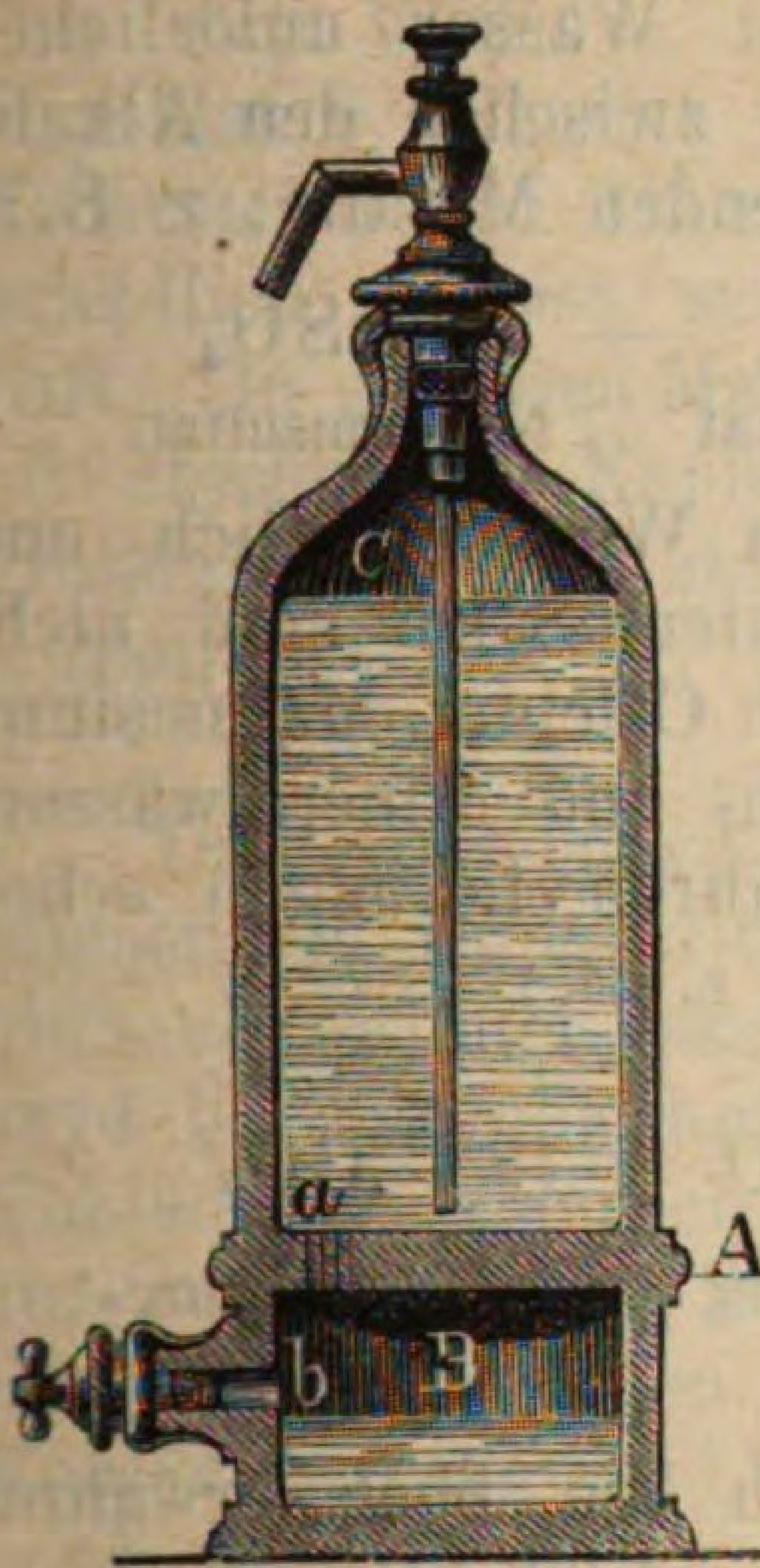
die eingeathmete) macht in uns das Gefühl von Schwere und Beängstigung beim Athmen. Ein Theil dieser Wirkung kommt auf Kosten des Kohlensäureanhydrids; aber nicht dies allein ist die Ursache der Luftverschlechterung in stark bewohnten Räumen, wie gewöhnlich angenommen wird. Eine Zimmerluft, der künstlich 10 pro Mille Kohlensäureanhydrid zugemischt wurden, zeigte keine beängstigende, das Athembedürfniss vermehrende Eigenschaft, während dies schon in einer Kasernenluft, Schulzimmerluft etc. der Fall ist, wenn sie nur 2 pro Mille davon enthält. Es sind also andere durch den Athmungsprozess gleichzeitig gebildete Körper, welche die Luft zum Athmen untauglich machen. Da die Gegenwart dieser Substanzen jedoch an diejenige des Kohlensäureanhydrids geknüpft ist, so zeigt ein hoher Gehalt der Luft an Kohlensäureanhydrid ihre Unbrauchbarkeit für die Unterhaltung des Athmungsprozesses an.

Beim Verbrennen des C in O tritt keine Volumänderung ein; 1 Vol. Kohlensäureanhydrid enthält mithin 1 Vol. O.

Das Kohlensäureanhydrid wird vom Wasser absorbirt, und zwar nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Vol. Wasser 1 Vol. Kohlensäureanhydrid (unter gewöhnlichem Luftdruck) auf. Unter dem Druck von 2, 3 . . . . n Atmosphären ist die aufgelöste Menge auch 1 Vol., allein dasselbe hat das 2, 3 . . . n fache Gewicht von jenem. Solches Wasser enthält wahrscheinlich Kohlensäure, hat einen angenehmen Geschmack und reagirt sauer. Unter stärkerem Druck mit Kohlensäureanhydrid gesättigt, verliert es beim Aufhören des Drucks den Ueberschuss des Gases unter Schäumen (Moussiren), und auch der Rest dunstet beim Stehen an der Luft grösstentheils ab. Solche unter stärkerem Druck entstandene Auflösungen von Kohlensäureanhydrid sind die natürlichen Kohlensäuerlinge (Selters, Ems, Bilin etc.) und die durch Gährung bereiteten moussirenden oder schäumenden Getränke (Champagner, Bier). Durch Einpressen von Kohlensäureanhydrid in Wasser, ohne oder mit Zusatz von Salzen, in Limonade, stellt man die künstlichen Mineralwässer und Säuerlinge, moussirende Limonade u. s. w. dar. Es geschieht dies im Kleinen in dem sogenannten Liebig'schen Gaskrug, im Grossen in eigens construirten Apparaten.

Der Liebig'sche Gaskrug, Fig. 38, der aus Steinzeug verfertigt ist, wird durch die mit feinen Oeffnungen a versehene Scheidewand A in zwei Abtheilungen getheilt. In der unteren kleineren B wird das Kohlensäureanhydrid aus Natriumcarbonat und Weinsäure erzeugt, nachdem man die obere Abtheilung C mit Wasser gefüllt hat. Das Kohlensäureanhydrid dringt durch die feinen Löcher a in die Abtheilung C, wird hier vom Wasser grösstentheils absorbirt, während sich ein Theil des Gases über dem Wasser ansammelt und einen so starken Druck auf dasselbe ausübt, dass es durch das fast bis zum Boden reichende Steigrohr in die Höhe getrieben wird und durch das Ausflussrohr zum Austritt gelangt, sobald man durch einen

Fig. 38.




Druck auf den oberen Knopf ein Ventil öffnet, welches die Verbindung zwischen beiden verschliesst. Zur Beschickung des Apparates nimmt man die Steigröhre ab, lässt dabei die untere Oeffnung noch verschlossen und füllt den Krug von oben voll mit kaltem Wasser. Darauf giesst man oben $^1/_8$ Liter Wasser wieder ab, stellt dieses zur Seite und verschliesst nach Einsenken der Steigröhre die obere Oeffnung luftdicht. Man legt den Krug sodann um, füllt durch Oeffnung b das zweifachsaure Natriumcarbonat und die gröblich gepulverte Weinsäure ein (für jeden Liter Wasser je 8g zweifachsaures Natriumcarbonat und 7g Weinsäure), spült durch das bei Seite gestellte Wasser die Oeffnung rein ab, verschliesst sofort und stellt den Krug wieder aufrecht. Nach circa $^1/_2$ Stunde ist das Wasser in C mit Kohlensäureanhydrid gesättigt und zum Gebrauche fertig.

Während das Kohlensäureanhydrid beim Einathmen schädlich wirkt, hat es in Form solcher Lösungen oder als sogenanntes Brausepulver (saures Natriumcarbonat mit Weinsäure) in den Magen gebracht, wenigstens in mässiger Menge, keine unangenehme Wirkung, wird im Gegentheil als beruhigendes Getränk oder als Genussmittel vielfach gebraucht.

Kohlensäureanhydrid hat im trocknen Zustande keine saure Reaction, wohl aber seine wässrige Lösung, welche blaues Lakmuspapier schwach röthet; die rothe Farbe verwandelt sich wieder in Blau beim Trocknen, indem sich Kohlensäureanhydrid wieder verflüchtigt. Es wird von allen Säuren aus seinen Verbindungen unter Aufbrausen ausgetrieben.

Kohlensäureanhydrid ist ein Hauptnahrungsmittel der Pflanzen und trägt mittelbar auch dadurch zum Gedeihen derselben bei, dass es unlösliche Salze, sogenannte mineralische Nahrungsstoffe der Pflanzen, wie z. B. Calciumcarbonat, Calciumphosphat etc. in lösliche Form bringt; es findet ferner vielfach Anwendung in der Technik.

**Carbonate** oder **kohlensaure Salze.** Die Carbonate entsprechen der hypothetischen Säure $H_2CO_3$. Man kennt zwei Klassen von Salzen:

$$M'_2CO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}M'_2\\CO\end{matrix}\right\}O_2 \text{ normales Carbonat}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\M'\end{matrix}\right\}CO_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}HM'\\CO\end{matrix}\right\}O_2 \text{ saures Carbonat.}$$

Die Carbonate der Metalle der Kalium-, Calcium- und Magnesiumgruppe bilden sich durch direkte Einwirkung des Kohlensäureanhydrids auf die Hydroxyde dieser Metalle. Auf die trockenen Oxyde dieser Metalle ist das Kohlensäureanhydrid ohne Wirkung; liegen dieselben aber an der Luft, so ziehen sie Wasser an und

gehen zuerst in Hydroxyde und dann durch Aufnahme von Kohlensäureanhydrid in Carbonate über. Die im Wasser unlöslichen Carbonate entstehen durch Wechselzersetzung zwischen den Alkalicarbonaten und den Salzlösungen der betreffenden Metalle; z. B.:

$$Na_2CO_3 + Fe''SO_4 = Fe''CO_3 + Na_2SO_4$$

Natriumcarbonat — Ferrosulfat — Ferrocarbonat — Natriumsulfat.

Die Carbonate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und reagiren stark basisch; alle übrigen normalen Salze sind nicht löslich. Die sauren lösen sich auf, weshalb sich Calcium, Magnesium, Eisen in dieser Form häufig in den Brunnen- und Mineralwässern gelöst finden. Die sauren Salze werden in ihren Lösungen schon durch Kochen in normale Salze übergeführt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}(CO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Saures Calciumcarbonat — Normales Calciumcarbonat — Wasser — Kohlensäureanhydrid.

Bei vielen Metallen erhält man durch die oben erwähnte Wechselzersetzung nicht normale Carbonate, sondern basische.

Alle Carbonate, die Alkalicarbonate sowie die Carbonate des Bariums und Strontiums ausgenommen, lassen in höherer Temperatur das Anhydrid fahren unter Zurücklassung von Oxyden. Durch stärkere Säuren werden die Carbonate sämmtlich leicht zersetzt.

## 2. Kohlenoxyd.

Das **Kohlenoxyd**: $CO$, kommt in der Natur nicht vor. Es wird erhalten durch Erhitzen von krystallisirter Oxalsäure: $H_2C_2O_4 \,.\, 2\,aq.$, mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure entzieht der Oxalsäure allen H in Form von Wasser, worauf dieselbe in Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid zerfällt:

$$H_2C_2O_4 \,.\, 2aq. + H_2SO_2 = (H_2SO_4 \,.\, 3aq.) + CO_2 + CO$$

Oxalsäure — Schwefelsäure — Verdünnte Schwefelsäure — Kohlensäureanhydrid — Kohlenoxyd.

Will man das Kohlenoxydgas rein erhalten, so leitet man das Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlensäureanhydrid durch eine Waschflasche, die mit einer verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd angefüllt ist. Von dieser wird das Kohlensäureanhydrid absorbirt, indem sich Natriumcarbonat bildet, das, im Wasser gelöst, in der Waschflasche zurückbleibt.

Man kann das Kohlenoxyd auch erhalten durch Glühen von Kohle in Kohlensäureanhydrid, wobei 1 Vol. Kohlensäureanhydrid 2 Vol. Kohlenoxydgas gibt ($CO_2 + C = 2CO$). Auch bei der Reduction von Metalloxyden mit Kohle in der Hitze bildet sich Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses, permanentes Gas vom V. G. = 14 (gegen Luft = 0,97). Es verbrennt mit blassblauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid. Es unterhält das Verbrennen und Athmen nicht, wirkt beim Einathmen sogar positiv schädlich und ist wegen seiner Geruchlosigkeit ein gefährliches Gift. In geringen Mengen eingeathmet, verursacht es einen dumpfen, oft stechenden Kopfschmerz, der sich bei der Einathmung von grösseren Mengen steigert, Bewusstlosigkeit und endlich den Tod herbeiführt.

Das Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo Kohle bei unzureichendem Luftzutritt verbrennt oder Kohlensäureanhydrid über glühende Kohlen streicht. Auf letztere Weise entsteht Kohlenoxyd bei der gewöhnlichen Verbrennung sobald die verbrennenden Kohlen eine ziemlich dicke Schicht bilden, zu welcher die Luft nur von unten her Zutritt hat. Der O der Luft bildet bei der Berührung mit den glühenden Kohlen der unteren Schichten Kohlensäureanhydrid, welches in den oberen Schichten zu Kohlenoxyd reducirt wird. Häufig nimmt man hierbei die eigenthümliche blassblaue Farbe der Kohlenoxydgasflamme nicht wahr. Dies erklärt sich einfach aus der geringen Leuchtkraft der letzteren; neben dem ziemlich intensiven gelbrothen Lichte der glühenden Kohle vermag nämlich das Auge das schwach blaue Licht der Kohlenoxydgasflamme nicht wahrzunehmen, so wenig man eine Kohlenoxydgasflamme wahrzunehmen vermag, wenn man dieselbe vor eine hellleuchtende Gasflamme stellt. Von dem Kohlenoxydgas rührt das Unwohlsein, Kopfweh her, wenn Arbeiter sich längere Zeit in einem Lokal aufhalten müssen, in dem sich Oefen mit glühenden Kohlen befinden. Daher kommen auch die Erstickungsanfälle durch sogenannten „Kohlendunst", wenn an einem Ofen die Klappe zugedreht wird, ehe die Kohlen verbrannt sind, weil in diesem Falle der Luftzug, also das Hinzukommen von genügendem O, sowie das Entweichen des Kohlenoxydgases in den Schornstein verhindert wird. Es ist dies besonders bei den Koks- und Steinkohlenöfen zu befürchten, während es bei Kachelöfen, die mit Holz oder Torf geheizt sind, erfahrungsmässig ungefährlich ist, die Klappe zu schliessen, sobald von dem Holz oder dem Torf nur die Kohle übrig geblieben ist.

Das Kohlenoxyd ist in Folge seines Bestrebens, O aufzunehmen, ein energisches Reductionsmittel. Von Wasser wird Kohlenoxydgas in geringer Menge absorbirt. Es hat keine Wirkung auf Lakmus und verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen.

Mit Cl gibt Kohlenoxyd im Sonnenlichte eine gasförmige Verbindung, Carbonylchlorid (Chlorkohlenoxyd, Phosgengas): $COCl_2$, welches sich mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäureanhydrid umsetzt.

### β) Kohlenstoff und Schwefel.

**Kohlensulfid** oder **Schwefelkohlenstoff**: $CS_2$, erhält man, indem man in einem Porcellanrohr Kohlen zum Glühen erhitzt und nun Schwefeldampf darüber leitet.

Es ist eine farblose, dünnflüssige, stark lichtbrechende, unangenehm lauchartig riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit, deren V. G. = 1,27, Siedepunkt = 48° ist. Sie ist unlöslich in Wasser, unter welchem man sie aufbewahrt. Mit Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Der Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid. Der farblose, eben so leicht entzündliche Dampf dieser Verbindung ($2^2/_3$mal schwerer als Luft) brennt mit Stickoxydgas gemengt ganz langsam, mit Luft unter einer kleinen und mit O gemischt unter einer lebhaften Explosion ab und giebt ein blassblaues Licht, das die intensivst chemisch wirkenden Strahlen enthält. Beim Einathmen bewirkt er, ähnlich wie Aether und Chloroform, Betäubung.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für J, S, P und manche organische Verbindungen, z. B. Fette. Man wendet ihn desshalb zum Ausziehen des Fettes aus Knochen, Wolle etc. und zum Extrahiren der Oele aus ölhaltigen Samen an; ferner dient eine Lösung von S in Schwefelkohlenstoff zum Vulkanisiren oder Schwefeln von Kautschuk.

Schwefelkohlenstoff ist das Anhydrid der S u l f o k o h l e n s ä u r e $H_2CS_3$, welche ein sehr unbeständiges rothbraunes Oel ist, und bildet Sulfosalze, welche den Carbonaten analog zusammengesetzt sind; z. B.:

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff.}}{CS_2} + \underset{\text{Kaliumsulfid.}}{K_2S} = \underset{\text{Kaliumsulfocarbonat.}}{K_2CS_3}$$

**Kohlenoxysulfid**: $COS$, bildet sich, wenn man Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch ein schwach glühendes Porzellanrohr leitet; ferner durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfocyankalium:

$$\underset{\text{Sulfocyankalium}}{2KCNJ} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenoxysulfid}}{2COS}$$

Es ist ein farbloses, eigenthümlich unangenehm riechendes, leicht entzündliches Gas. 1 Vol. Wasser löst ein Vol. des Gases. In wässriger Lösung zerlegt es sich allmählich, mit Basen sofort in Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff ($COS + H_2O = CO_2 + H_2S$). Es wirkt wie Schwefelwasserstoff schon in kleiner Quantität giftig.

## Anhang zu den Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Elementen der Sauerstoffgruppe.

### 1. Atmosphärische Luft.

Die Atmosphäre oder atmosphärische Luft, die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, hat die Eigenschaften eines permanenten Gases, erscheint in geringen Mengen farblos, in dicken

Schichten aber blau und ist geruch- und geschmacklos. Das V. G. der Luft wurde früher zu 1 angenommen; für H = 1 wird es zu 14,472. Ein Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,2936 g. Die Luft ist sonach 770 mal leichter als Wasser und 10513 mal leichter als Quecksilber.

So gering sonach auch das Gewicht der Luft ist, so übt sie doch in Folge dieses Gewichtes ihrer Masse wegen einen sehr bedeutenden Druck auf die Oberfläche der Erde und alles darauf Befindliche aus. Dieser Druck kann durch das Barometer (Luftdruckmesser) gemessen werden und ist an dem Meeresspiegel im Durchschnitt gleich dem Druck, den eine 760 mm hohe Quecksilbersäule auf ihre Unterlage ausübt. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Quecksilber ist 13,596 g. Folglich ist der Druck der Luft auf 1 Quadratcentimeter = 13,596 × 76 = 1033,3 g oder 1,0333 kg. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre. Sagt man daher, man setze ein Gas dem Drucke von 2 Atmosphären aus, so will dies mit anderen Worten sagen, dass dieses Gas einen Druck auszuhalten habe, der einer Quecksilbersäule von 760 × 2 = 1520 Millimeter Höhe oder, was dasselbe ist, dem Drucke von 1,0333 × 2 = 2,0666 kg auf einen Quadratcentimeter Grundfläche das Gleichgewicht hält.

Wäre die Luft überall von durchaus gleicher Dichte d. h. wäre sie in den oberen Schichten ebenso dicht wie in den unteren, so würde die Höhe der Atmosphäre 760 . 10513 = 7,989,880 Millimeter oder etwas mehr als eine deutsche Meile betragen. Da die Luft aber wie alle gasförmigen Körper, elastisch ist, so sind die tieferen Luftschichten dichter als die höheren; je höher man sich von der Erdoberfläche entfernt, um so kürzer ist die überstehende Luftsäule, um so verdünnter wird die Luft, und um so geringer der Druck, und in einer Höhe von einer Meile ist die Luft schon 4 mal dünner als auf der Erdoberfläche, und in der Höhe von 10 Meilen muss dieselbe so sehr verdünnt sein, dass man hier die Grenze der Atmosphäre annehmen kann. Aus demselben Grunde ist an hoch gelegenen Orten der Erde der Druck der Luft geringer als in der Ebene.

Die Luft ist ein Gemenge von 79 Volum- oder 77 Gewichtstheilen Stickstoffgas mit 21 Volum- oder 23 Gewichtstheilen Sauerstoffgas, etwas Wassergas, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak. Sieht man von den kleinen Mengen Ammoniak in der Luft ab, so lässt sich die Zusammensetzung derselben in 100 Volumtheilen in folgender Weise ausdrücken:

| | |
|---|---|
| Stickstoff . . . . . . . | 78,35 |
| Sauerstoff . . . . . . . . | 20,77 |
| Wassergas . . . . . . . | 0,84 |
| Kohlensäureanhydrid . . . | 0,04 |
| | 100,00 |

Das gegenseitige Verhältniss von N und O hat man in freier Luft in allen Höhen, zu allen Jahres- und Tageszeiten, in allen Welttheilen so gut wie ganz unverändert gefunden.

Man könnte aus dem constanten Verhältniss von N und O in der Luft, welches sich überdem ziemlich genau dem von der Formel $N_4O$ verlangten Volum- und Gewichtsverhältnisse anschliesst, den Schluss ziehen, dass die Luft eine chemische Verbindung von N und O sei. Es lässt sich jedoch leicht nachweisen, dass diese beiden Gase in der Luft nur ein Gemenge bilden und nicht in chemischer Verbindung sind. Mischt man nämlich N und O in dem Verhältniss, wie dieselben in der Luft enthalten sind, so erhält man Luft, die alle Eigenschaften der gewöhnlichen besitzt, doch lässt sich weder mit dem feinsten Thermometer eine Temperaturerhöhung, noch mit dem empfindlichsten Elektroskop ein Auftreten von Elektricität nachweisen, während bei jeder chemischen Verbindung Temperaturerhöhung und Freiwerden von Elektricität stattfindet; ferner findet beim Mischen der beiden Gase keine Volumveränderung statt, während stets Contraction stattfindet, wenn sich zwei Gase nicht in gleichen Volumen chemisch verbinden. Der überzeugendste Beweis indessen ist der, dass die im Wasser gelöste Luft sauerstoffreicher ist, als die gewöhnliche atmosphärische Luft, da sich O leichter in Wasser löst als N; sie besteht nämlich aus ungefähr einem Volumen O und 2 Volumen N (siehe Seite 18), ein Umstand, der für das Leben der Wasserbewohner von Bedeutung ist. Diese Erscheinung würde nicht stattfinden, wenn die Luft eine Verbindung wäre; denn alsdann würden die beiden Gase, aus denen sie besteht, den jedem von ihnen eigenthümlichen Löslichkeitsgrad verlieren und eine gemeinschaftliche, von der ursprünglichen unabhängige Löslichkeit erhalten.

Der Wasserdampf und das Kohlensäureanhydrid finden sich in der Luft in veränderlichen Verhältnissen.

Der Wasserdampf ist der am meisten Schwankungen ausgesetzte Bestandtheil der Luft. Er gelangt durch Verdunstung des Wassers der Meere und Flüsse in die Luft und erreicht ein Maximum, wenn seine Spannkraft, seine Tension, so gross ist, als die auf Seite 114 für die betreffende Temperatur angeführte Zahl beträgt. Der Wassergehalt der Luft ist daher höher im Sommer und in warmen Gegenden, kleiner im Winter und in nördlichen Gegenden. Wenn eine an Wassergas reiche Luft abgekühlt wird, so wird ein Theil des gasförmigen Wassers verdichtet und fällt, wenn die Temperatur über 0° ist, als Regen, bei niedrigerer Temperatur aber als krystallinische Schneeflocken nieder.

1 cbm Luft von 25° z. B. enthält bei völliger Sättigung mit Feuchtigkeit 22,5 g; auf 10° abgekühlt, werden hiervon 13 g zu Flüssigkeit verdichtet und fallen aus der Luft als Regen nieder.

Gewöhnlich beträgt der in der Luft enthaltene Wasserdampf 50—70 Proc. der Menge, welche zur vollständigen Sättigung erforderlich ist. Ist diese Menge grösser, so erscheint die Luft unangenehm feucht und schwül, wenn kleiner unangenehm trocken.

Der Gehalt der Luft an Kohlensäureanhydrid ist nur geringen Schwankungen unterworfen. Die Quelle desselben für die Luft sind die Verbrennungsprozesse und die Athmungsvorgänge von Menschen und Thieren.

Ein fünfter, nie fehlender Bestandtheil der Atmosphäre ist das Ammoniak, welches in Verbindung mit Säuren (als Ammonium-

carbonat, -Nitrit, -Nitrat) in geringer Menge (1—40 Theile in 1,000,000 Th. Luft) in der Luft enthalten ist.

Ausser den genannten Stoffen finden sich in der Luft auch kleine Mengen von Ozon; ferner eine Menge fester Theilchen in Form eines feinen Staubes, darunter organisirte Körper, wie Keime und Samen niederer, meist mikroskopischer Pflanzen und Thiere. Solche Keime und Samen bilden wahrscheinlich die Ansteckungsstoffe (die sog. Miasmen und Contagien), welche man bei epidemischen Krankheiten als Ursache der Verbreitung derselben betrachtet.

Die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung der Luft an jedem Orte wird durch die Diffusionsfähigkeit der Gase erreicht. Alle Gase haben nämlich das Bestreben, sich vermöge ihrer Expansivkraft mit anderen gasförmigen Körpern mehr oder minder rasch zu vermengen. Man nennt diesen Austausch der Gase, der auch gegen die Richtung der Schwerkraft erfolgt, Diffusion.

Man setze auf einen mit Kohlensäureanhydrid gefüllten Cylinder einen anderen Luft enthaltenden mit der Mündung so auf, dass dieselben möglichst genau schliessen. Schüttelt man nach einigen Stunden beide Cylinder mit Kalkwasser, so erhält man ebensowohl in dem oberen als unteren Glase einen Niederschlag von Calciumcarbonat, ein Beweis, dass die beiden Luftarten sich mit einander gemengt haben. Wiederholt man diesen Versuch, nur mit dem Unterschiede, dass man den unteren Cylinder mit Stickstoffoxyd füllt, denselben mit einer Glasscheibe bedeckt und auf diese den Luft enthaltenden Cylinder aufsetzt, so gibt sich die Vermengung der Gase sofort dadurch zu erkennen, dass sich beide Cylinder mit rothen Dämpfen anfüllen, sobald man die trennende Glasscheibe entfernt.

Die Diffusion der Gase erfolgt aber auch durch feste Körper, wenn dieselben porös sind, wie Gyps, Bausteine, Kork etc. und durch dünne Schichten von Flüssigkeiten. In unseren Wohnungen erfolgt daher der Luftwechsel, die Ventilation, nicht allein durch die Ritzen und Spalten unserer Fenster und Thüren oder durch das Oeffnen derselben, sondern in viel höherem Grade durch die Millionen Poren unserer Mauerwände. Je leichter die Diffusion durch diese von statten geht, d. h. je poröser das verwendete Baumaterial ist, desto vollständiger wird der Luftwechsel vor sich gehen und es ist anzunehmen, dass die Schädlichkeit feuchter Wohnungen für die Gesundheit nicht so sehr auf der Einwirkung der Feuchtigkeit auf den Organismus, als vielmehr darauf beruht, dass die Feuchtigkeit die Poren der Bausteine wie des Mörtels in Form kleiner Wassersperren verschliesst und letztere dadurch für die Diffusion weniger tauglich macht.

Die Unveränderlichkeit ihrer Zusammensetzung verdankt die Luft zum grossen Theil der Grösse ihrer Masse, die Variationen wenig bemerkbar macht; ferners dem Umstande, dass die Einflüsse, welche die Zusammensetzung der Luft zu verändern streben, entgegengesetzter Natur sind, und da sie gleichzeitig stattfinden, sich

gegenseitig aufheben. Letzteres gilt insbesondere von dem Lebensprozess der Pflanzen und Thiere, welchem wir an dieser Stelle noch eine kurze Besprechung widmen wollen.

Der Lebensprozess der Thiere ist nichts weiter als eine langsame Verbrennung. Menschen und Thiere nehmen organische Körper als Nahrungsmittel zu sich; diese werden verdaut und gelangen dann in's Blut. Beim Athmen der Thiere wird bei jedem Einathmen in die Lunge frische Luft oder O aufgenommen, der vom Blute absorbirt durch die Arterien zu allen Theilen des thierischen Körpers hingeführt wird, wo er die Gewebe und die aufgenommene Nahrung hauptsächlich zu Wasser und Kohlensäureanhydrid oxydirt. Diese Producte werden durch das Ausathmen ausgetrieben, während das Blut durch den Verlust an freiem O oder vielleicht durch die Erzeugung von Kohlensäureanhydrid in dunkelgefärbtes, venöses Blut verwandelt wird, welches, wenn es in der Lunge wieder mit frischer Luft zusammenkommt, wieder scharlachroth gefärbt, d. h. in arterielles Blut umgewandelt wird. Die Wärmemenge, welche durch diesen Prozess erzeugt wird, ist ungefähr proportional der Sauerstoffmenge, welche von dem C, H, S, P etc. des Körpers aufgenommen wird.

Der Lebensprocess der Pflanzen ist im Wesentlichen ein entgegengesetzter. Sie nehmen aus der Luft Kohlensäureanhydrid auf, zersetzen dasselbe unter Mitwirkung des Lichtes und athmen dafür O aus. Da bei dem Prozesse, welcher dargestellt wird durch die Gleichung $C + 2O = CO_2$, Wärme sich bildet, so ist mit Sicherheit zu schliessen, dass bei dem durch die Gleichung $CO_2 = C + 2O$ bezeichneten Prozesse eine gleiche Wärmemenge gebunden wird, denn es gilt als unumstössliches Gesetz: Wenn bei irgend einem chemischen Vorgange Wärme hervorgebracht wird, so muss bei dem umgekehrten Vorgange eine gleiche Menge von Wärme verbraucht oder gebunden werden. Diese gebundene Wärme stammt von der Sonne, denn nur im Sonnenlicht, also bei Tage, vermögen die Pflanzen oder vielmehr die grünen Pflanzentheile, Kohlensäureanhydrid aufzunehmen, während sie des Nachts selbst Kohlensäureanhydrid abgeben, nämlich solches, das in der Parenchymflüssigkeit gelöst durch die Blätter etc. einfach mit dem Wasserdampf abdunstet. Hienach kann man also sagen, dass alle Wärme, die wir durch Verbrennen von Pflanzen oder Pflanzentheilen erzeugen, aus Sonnenwärme besteht, welche von den Pflanzen gesammelt worden ist.

Ein ähnlicher Kreislauf wie beim Kohlensäureanhydrid findet auch bei dem Wasser und Ammoniak statt. Diese beiden Bestandtheile der Luft liefern den Pflanzen den H und den N. Da der N nicht im freien Zustande, sondern nur in Form von Ammoniak (Ammoniumverbindungen) oder Sauerstoffverbindungen von den Pflanzen als Nahrungsmittel aufgenommen wird, und da nur die

Pflanzen, nicht die Thiere höhere Verbindungen aus niedrigeren erzeugen können, so muss der N jedes Eiweiss- etc. Molecüls einmal Bestandtheil eines Ammoniakmolecüls oder des Molecüls einer Sauerstoffverbindung des N gewesen sein. (Die Ackerkrume, namentlich die Thon- und Eisenoxyd haltende, hat die merkwürdige Fähigkeit, die Spuren von Ammoniak aus der Luft anzuziehen und festzuhalten, und so den Wurzeln diesen Nahrungsstoff in concentrirterem Zustande darzubieten.) Wie aber H und N in die Pflanzen- und Thierkörper in Gestalt von Wasser und Ammoniak gelangen, so kehren sie auch wieder bei der Verwesung genannter Körper als Wasser und Ammoniak in die Atmosphäre zurück.

Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak sind also die Hauptnahrungsstoffe der Pflanzen. Diese Verbindungen entstehen bei der Fäulniss und Verwesung der Pflanzen und Thiere und sie sind es wieder, aus denen, unter Beihilfe gewisser Mineralstoffe (Chloride, Carbonate, Sulfate, Phosphate und Silicate des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, Eisens etc.), alle die zahllosen Pflanzen entstehen, die unsere Erdoberfläche bedecken.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass der thierische Lebensprocess ein Oxydationsprocess, der pflanzliche hingegen ein Reductionsprocess ist und dass sich in Folge dessen das Leben der Thiere und Pflanzen gegenseitig ergänzt und bedingt, denn ohne Pflanzen würde bald durch das Leben der Thiere aller O der Luft aufgezehrt sein und somit die Thierwelt untergehen, wie ohne Thierwelt die Pflanzen bald alles Kohlensäureanhydrid verbraucht haben würden und untergehen müssten.

## 2. Verbrennungsprocess.

(Heizung und Beleuchtung.)

Schon mehrfach ist der Erscheinung des Verbrennens gedacht worden, doch ist dieser Vorgang zu wichtig, als dass wir nicht noch im Zusammenhang ihn besprechen sollten.

1. Unter Verbrennung im weitesten Sinne des Wortes verstehen wir die chemische Vereinigung zweier oder auch mehrerer Körper unter Feuererscheinung, d. i. unter Licht- und Wärmeentwicklung (z. B. Antimon in Chlorgas); im engern Sinne dagegen bezieht sich die Begriffsbestimmung von der Verbrennbarkeit eines Körpers blos auf das Verhalten der Körper zum O. **Brennbar** sind diejenigen Körper, welche fähig sind direkt mit dem O sich zu verbinden.

Es ist klar, dass man ebenso gut ein anderes Element statt des O wählen und den Begriff der Brennbarkeit auf dieses beziehen könnte; indem man dann alle Elemente, welche sich direkt mit demselben verbinden, brennbar, die übrigen dagegen unbrennbar nennen würde.

Lässt man z. B. einen Strom Sauerstoffgas durch ein Röhrchen in einen H haltenden Raum ausfliessen, so kann man den O anzünden und er brennt

mit wenig leuchtender Flamme und derselben Erscheinung, wie wenn man umgekehrt H in Luft oder O einströmen lässt. In diesem Falle erscheint der O als der brennbare Körper, der H als der Verbrennungsunterhalter. Würden wir nun dem entsprechend den Begriff der Brennbarkeit auf den Wasserstoff beziehen, so würden wir gerade diejenigen Körper brennbar nennen, die wir jetzt unbrennbar heissen und umgekehrt.

Dem O hat man bei der Begriffsbestimmung der Brennbarkeit nur desswegen den Vorzug gegeben, weil die Verbindungen, welche unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich gehen, meistens Verbindungen der Körper mit O sind.

2. Bei jeder Verbrennung kommen drei Körper in Betracht: derjenige Körper, welcher sich mit dem O verbindet, der brennbare Körper, der O oder Verbrennungsunterhalter und drittens der entstehende zusammengesetzte Körper, das Verbrennungsproduct. Letzteres ist immer schwerer als der verbrannte Körper. Alle drei Körper nennt man, so lange sie glühend (d. h. warm und leuchtend) sind, Feuer.

Die wichtige Thatsache, dass die Körper durch Verbrennung schwerer werden, lässt sich durch folgenden Versuch anschaulich machen. An dem einen Arme einer guten Wage hängt man einen Hufeisenmagnet über der entsprechenden Wagschale auf, bringt eine Partie feinen Eisenpulvers von unten her mit den Polen des Magnetes in Berührung, wobei ein Bündel des Eisenpulvers an demselben hängen bleibt, und legt dann auf der anderen Wagschale soviel Tarirgewicht auf, dass der Wagbalken genau wagerecht steht. Das am Magnet hängende Bündel Eisenpulver brennt für sich ohne Weiteres langsam fort, wenn man es mit einem brennenden Körper in Berührung bringt. Während aber das Eisenpulver langsam fortglimmt, sieht man den den Magnet tragenden Wagebalken sich mehr und mehr senken, ein Beweis dafür, dass während des Glimmens das Gewicht des Eisenpulvers zunimmt, was lediglich daher rührt, dass das glühende Eisenpulver allmählig mehr und mehr Sauerstoff aufnimmt.

In dem gegebenen Falle ist das Eisen der brennbare Körper, der O der Luft der Verbrennungsunterhalter und das Eisenoxyd das Verbrennungsproduct.

In älterer Zeit hatte man von der Verbrennung eine Ansicht, welche, obgleich mit den meisten damals bekannten Thatsachen in Harmonie, doch unrichtig war, indem man, das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper nicht erkennend, das Phlogiston, eine hypothetische Materie, als einen Bestandtheil eines jeden Körpers annahm und die Verbrennung, das Feuer, durch das Entweichen dieses Phlogistons erklärte. Jeder Körper bestand nach der phlogistischen Theorie aus Phlogiston und einem sogenannten unverbrennlichen Radical. Indem er verbrannte, entwich sein Phlogiston und das unverbrennliche Radical blieb zurück. Eisen bestand nach dieser Theorie aus Phlogiston und Eisenoxyd, P aus Phlogiston und Phosphorsäureanhydrid. Was uns sonach Verbrennungsproduct ist, war den Chemikern zur Zeit der phlogistischen Theorie Verbrennungsrückstand, und während die Körper durch Verbrennung schwerer werden, nahmen sie an, dass sie leichter würden, indem sie einen Bestandtheil verlören. Nachdem im Jahre 1774 der O entdeckt wurde, bewies Lavoisier, ein französischer Chemiker, durch eine Reihe sehr ingeniöser und

genauer Versuche, dass die Verbrennung der Körper in der Luft in der chemischen Vereinigung derselben mit dem O bestehe und wurde so der Begründer der neuen Verbrennungstheorie.

3. Damit ein Molecül eines bestimmten Körpers rasch verbrennen, d. h. sich mit O rasch verbinden kann, muss ihm eine bestimmte Temperatur mitgetheilt sein. Der Grad der Erwärmung, welcher erforderlich ist, damit ein Körper verbrenne, wird Entzündungstemperatur genannt. Jeder Körper besitzt eine gewisse Entzündungstemperatur, unterhalb der er nicht in O verbrennen kann.

Die Entzündungstemperatur des P z. B. ist 60°, er entzündet sich deshalb schon durch Reiben an einer rauhen Fläche, S dagegen muss auf 260°, Holz auf 400° und Eisen bis zur Weissgluth erhitzt werden, damit es sich entzündet.

Körper, deren Entzündungstemperatur unterhalb der gewöhnlichen Lufttemperatur (15° C) liegt, nennt man selbstentzündlich oder pyrophorisch.

Je feiner vertheilt ein Körper ist, um so leichter ist er brennbar, d. h. um so niedriger ist seine Entzündungstemperatur.

Ein grösseres Stück Eisen z. B. verbrennt im Sauerstoffgas oder in der Luft erst, wenn es zuvor zum Weissglühen erhitzt wurde. Sehr fein vertheiltes Eisen verbrennt bei Berührung mit einer Lichtflamme, ja wenn es aus feinzertheiltem Eisenoxyd durch Reduction mittelst H gewonnen wurde, schon bei blosser Berührung mit Luft; es ist in diesem Falle selbstentzündlich (pyrophorisch).

4. Bei der Verbrennung wird Wärme erzeugt (Verbrennungswärme) und jedes Molecül des Verbrennungsprodukts besitzt eine hohe Temperatur (Verbrennungstemperatur). Die Verbrennungstemperatur ist wie die Entzündungstemperatur bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden.

Die Verbrennungstemperatur ist im Allgemeinen viel höher als die Entzündungstemperatur.

Hierdurch erklärt sich die Erscheinung, dass es bei den meisten Verbrennungen hinreicht, nur einigen Molecülen des brennbaren Körpers die entsprechende Entzündungstemperatur mitzutheilen, worauf dann allmälig auch die übrigen Molecüle des brennbaren Körpers scheinbar ohne mitgetheilte Entzündungstemperatur zur Verbrennung gelangen. Bei den meisten Verbrennungen geht nämlich die Verbrennungswärme der eben entstandenen Molecüle des Verbrennungsprodukts zum Theil zu den nächsten Molecülen des brennbaren Körpers über, und erhitzt diese auf die Entzündungstemperatur.

Ein angezündeter Spahn Holz z. B. brennt fort, wenn man ihn so hält, dass die neben den brennenden Holztheilchen liegenden nicht brennenden Theile durch die Flamme, d. h. durch die gasförmigen Verbrennungsprodukte auf die Entzündungstemperatur erhitzt werden. Dreht man den Spahn um, so dass die Flamme oben ist und die neben den brennenden Theilen liegenden Holztheilchen nicht berühren kann, so löscht er aus.

Bei den gewöhnlichen Brennmaterialien ist die Entzündungstemperatur um so niedriger, die Verbrennungstemperatur um so

höher, je mehr H dieselben enthalten, umgekehrt bei grösserem Gehalte an C.

5. Die Verbrennungswärme, welche bei der Verbrennung eines Körpers auftritt, ist constant, die Verbrennungstemperatur dagegen verschieden, je nachdem die Verbrennung in O oder in der Luft und je nachdem sie rasch oder langsam erfolgt.

Die Körper verbrennen in der Luft langsamer und mit niedrigerer Verbrennungstemperatur als in O. Es erklärt sich dies dadurch, dass beim Verbrennen im O sich die erzeugte Wärmemenge nur auf das Verbrennungsprodukt vertheilt, während bei der Verbrennung in Luft die Molecüle des Verbrennungsprodukts im Augenblicke ihrer Entstehung mit den Molecülen des N der Luft gemengt sind, so dass sich die Verbrennungswärme auf die Molecüle des Verbrennungsprodukts und auf die Molecüle des N vertheilt, wodurch die Verbrennungstemperatur (und zugleich die Lichtentwickelung) erniedrigt wird. Nun kann auch das Verbrennungsprodukt nur einer geringeren Anzahl von Molecülen des brennbaren Körpers die Entzündungstemperatur mittheilen als bei der Verbrennung in O. Es muss also die Verbrennung in der Luft nicht allein mit einer niedrigeren Temperatur, sondern auch langsamer erfolgen als in O.

Wie der reine O beim Verbrennen der Körper eine grosse Wärmeentwicklung bewirkt, so vermag auch die verdichtete Luft eine höhere Verbrennungstemperatur hervorzubringen, weil in derselben in einer gegebenen Zeit sich eine grössere Anzahl von Molecülen der brennbaren Körper mit dem O verbindet als in gewöhnlicher Luft und dadurch in einer gegebenen Zeit und auf einem gegebenen Raume mehr Wärme erzeugt wird. Hierauf beruhen die Gebläsevorrichtungen, vermittelst welcher man zusammengepresste Luft auf den brennenden Körper einwirken lässt.

In gewissen Fällen, bei den sogenannten langsamen Verbrennungen (Verwesung, Athmen) der Körper ist die Wärme und Lichtentwickelung direct nicht wahrnehmbar. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die Intensität der Wärme, oder die Menge, welche sich in einer gegebenen Zeit und auf einem gegebenen Raum entwickelt, bei der langsamen Verbrennung eine sehr geringe ist. Unter günstigen Umständen können wir jedoch die bei der langsamen Verbrennung auftretende Wärme- und Lichtentwicklung auch wahrnehmen.

Bringt man z. B. eine Spirale von dünnem Platindraht, welche glühend gemacht wurde, schnell in ein Glas, welches ein wenig Aether oder heissen Alkohol enthält, so oxydiren sich die mit Luft gemengten Dämpfe dieser Substanzen auf der Oberfläche des Metalles und erhalten dadurch das Metall rothglühend. — Lässt man P an der Luft liegen, so wird er langsam oxydirt und leuchtet im Dunkeln. Ebenso leuchtet verwesendes, d. h. sich langsam mit O verbindendes Holz im Dunkeln.

Manche Körper verbrennen bei der langsamen Verbrennung nur unvollständig und ist in diesem Ealle die erzeugte Wärmemenge geringer und in Folge dessen die Verbrennungstemperatur überhaupt eine niedrigere. So verbrennen Alkohol und Aether bei der raschen Verbrennung zu Kohlensäureanhydrid und Wasser, bei der langsamen Verbrennung mittelst Platinspirale aber zu Essigsäure. welche als halbverbrannter Alkohol oder Aether zu betrachten ist. Unterliegt P der raschen Verbrennung, so nehmen 2 Atome desselben 5 Atome O auf und bilden Phosphorsäureanhydrid, während bei der langsamen Verbrennung nur 3 Atome O gebunden werden und Phosphorigsäureanhydrid gebildet wird.

6. Beim Verbrennen der verschiedenen Körper in der Luft bemerkt man an den sich darbietenden Erscheinungen einen wesentlichen Unterschied; die einen verbrennen nämlich mit, die andern dagegen ohne Flamme. Zu den ersteren gehören die brennbaren Gase, S, P, Holz, Spiritus, Oel und Stearin; zu den letzteren Kohle und Eisen etc.

Eine Flamme ist ein verbrennender gasförmiger Körper und es können deshalb nur gasförmige Körper und solche feste und flüssige Körper mit Flamme verbrennen, deren Entzündung bei einer Temperatur erfolgt , bei welcher dieselben sich in Gas oder Dampf verwandeln oder bei welcher dieselben gasförmige Zersetzungsprodukte bilden; alle übrigen verbrennen nur unter Erglühen.

Dass die Flamme ein brennender Gasstrom ist, ersieht man, wenn man in das Innere einer Kerzenflamme ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr hält. Die aus der Spitze entweichenden Gase lassen sich entzünden und geben eine Flamme von der Form einer Kerzenflamme. Bläst man ein Licht aus und bringt durch eine nicht weit über den Docht gehaltene Flamme den aufsteigenden Rauch zum Brennen, so schlägt die Flamme von oben herab bis auf den Docht zurück, ein Zeichen, dass aus dem Dochte gasförmige Produkte aufsteigen, welche brennbar sind und, so lange das Licht brennt, die eigentliche Flamme bilden.

Die Wärme, welche nöthig ist, um die brennbaren Körper in Dampf oder in gasförmige Zersetzungsprodukte zu verwandeln, wird, ebenso wie die Entzündungstemperatur von der Verbrennungswärme der bereits verbrannten Molecüle des brennbaren Körpers entnommen.

Eine Flamme hat als gasförmiger Körper eine leicht veränderliche Gestalt, so dass sie schon durch einen schwachen Luftzug zur Seite abgelenkt wird.

7. Soll eine Verbrennung unterbrochen, d. h. ein Feuer ausgelöscht werden, so kann dies auf dreierlei Weise geschehen.

Eine Verbrennung wird erstens unterbrochen, wenn man den brennbaren Körper entfernt, oder denselben in einen unbrennbaren verwandelt.

Giesst man z. B. zu brennenden Spiritus Wasser und rührt dieses mit einem Glasstabe unter den Spiritus, so hört letzterer zu brennen auf, weil das Gemenge von Spiritus und Wasser nicht brennbar ist.

Eine Verbrennung kann **zweitens** dadurch unterbrochen werden, dass man den ferneren Zutritt des O oder der Luft verhindert.

Zündet man in Stückchen Stearinlicht an und stellt einen Lampencylinder darüber, so verlöscht das Licht sehr bald, weil keine frische Luft von unten hinzutreten kann. Ebenso löscht das Licht aus, wenn man den Cylinder oben mit einem Brettchen oder Blech bedeckt, ob man ihn auch unten so hält, dass Luft einströmen kann: es verlöscht in diesem Falle, weil das Entweichen der gasförmigen Verbrennungsprodukte des Stearinlichtes (Wasserdampf und Kohlensäureanhydrid) verhindert wird.

Hierauf beruht das Auslöschen durch Bedecken des brennenden Körpers mit Erde und Sand oder wenn derselbe sich in einem Gefäss befindet durch Bedecken mit einem Brette oder Metallbleche, durch Verdrängen des O durch Gase, die das Brennen nicht unterhalten können, z. B. Schwefligsäureanhydrid, Kohlensäureanhydrid (Extincteure, Feuerlöschdosen).

Eine Verbrennung kann endlich **drittens** dadurch unterbrochen werden, dass man dem brennenden Körper die Entzündungstemperatur entzieht.

Schiebt man z. B. eine Spirale von Platindraht über den Docht einer brennenden Kerze, so löscht dieselbe aus. Wird die Spirale, ehe sie in die Kerzenflamme gebracht wird, zum Glühen erhitzt, so brennt die Kerze fort. Der Grund, warum die Kerze im ersten Falle auslöscht, ist: es wird den Gasen, welche die Kerzenflamme bilden, durch die Drahtspirale soviel Wärme entzogen, dass ihre Temperatur bis unter den Punkt sinkt, bei welchem sie sich mit O verbinden können.

Wie die Drahtspirale wirkt ein Drahtnetz. Hält man ein solches in eine Lichtflamme, so brennt letztere nur unterhalb des Drahtnetzes, während oberhalb desselben die unverbrannten Gase wie nach dem Auslöschen des Lichtes aufsteigen. Dass dieselben noch brennen können, sieht man, wenn man einen brennenden Spahn hineinhält.

Die **Davy'sche Sicherheitslampe**, zur Verhinderung der Explosionen in Steinkohlengruben, ist eine sehr nützliche Anwendung dieser Eigenschaft des Drahtnetzes. Bei dieser Lampe (Fig. 39) ist die Flamme mit einem dichten Drahtnetz umgeben, so dass die Luft nur Zutritt hat, nachdem sie das Drahtnetz passirt. Kommt man mit einer solchen Lampe in einen Raum, welcher ein explosives Gasgemenge, z. B. Sumpfgas und Luft enthält, so gelangt natürlich das explosive Gemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe, entzündet sich hier an der Lampenflamme und brennt mit blauer Flamme. **Diese Flamme pflanzt sich aber nicht nach aussen fort**, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Drahtnetzes so sehr abgekühlt wird, dass sie erlischt. Beträgt das Sumpfgas nur den 12. Theil des Luftvolumens, so sieht man in der blauen Flamme noch deutlich die Kerzenflamme.

Fig. 39.



Letztere ist nicht mehr sichtbar, wenn das Gas den 5. oder 6. Theil ausmacht. Ist endlich das Sumpfgas in solcher Menge vorhanden, dass es den dritten Theil des Luftvolumens bildet, so löscht die Flamme aus. Sobald der Arbeiter in der Lampe durch Veränderung des Lichtes das Vorhandensein von Sumpfgas wahrgenommen hat, hat er sich schleunigst zu entfernen und die Grube nicht eher wieder zu betreten, bis durch Ventilation oder sonst auf andere Weise die Luft erneuert worden ist.

Eine andere Art der Unterbrechung einer Verbrennung durch Entziehen der Entzündungstemperatur besteht darin, dass man die Verbrennungsprodukte mit irgend einem fremden Körper sich mengen lässt. So besteht Ausblasen einer Lichtflamme in einer Zuführung von kalter Luft zu den entstehenden Verbrennungsprodukten. Ferner vermag besonders das Wasser einem anderen Körper eine grosse Menge von Wärme zu entziehen, indem es sich in Dampf verwandelt. Hierauf beruht das Ausgiessen oder Ausspritzen. Es ist jedoch klar, dass das Wasser erst dann ein Feuer auszulöschen vermag, wenn der brennbare Körper dadurch bis unter seine Entzündungstemperatur abgekühlt wird, dass also bei einem sehr grossen Feuer eine zu kleine Menge Wasser auch wirkungslos sein kann.

8. Der Zweck der Verbrennung kann ein dreifacher sein:
1) Gewinnung des Verbrennungsprodukts;
2) Erzeugung von Wärme;
3) Erzeugung von Licht.

Meistens hat man bei Einleitung des Verbrennungsprozesses nur die beiden letzteren Zwecke im Auge.

Obwohl der Verbrennungsprozess stets Wärme und Licht gleichzeitig entwickelt, so ist es doch in der Anwendung (wenige Ausnahmefälle abgerechnet) unthunlich, beide Zwecke, den der Erzeugung von Wärme und den der Erzeugung von Licht, mit Vortheil gleichzeitig zu verfolgen, man ist vielmehr genöthigt, den Verbrennungsprozess entweder nur vom Gesichtspunkt der Wärmeerzeugung auszubeuten, dies ist der Fall der H e i z u n g, oder von dem Gesichtspunkt der Lichtentwicklung aus, dies ist der Fall der B e l e u c h t u n g.

## Heizung.

9. Die Heizung hat die Aufgabe, durch die Verbrennung von brennbaren Körpern in geeigneten Feuerstätten (Oefen), möglichst viel Wärme, sowie einen möglichst hohen Wärmegrad zu entwickeln und diese Wärme mit dem geringsten Verlust ihrer Bestimmung zuzuführen. Die erzeugte Wärme dient entweder zur Heizung bewohnter Räume (Zimmerheizung) oder zu technischen Zwecken, nämlich zu den verschiedenen Prozessen des Glühens, Schmelzens, Siedens, Röstens, Schmiedens u. s. w.

10. Die brennbaren Körper, welche sich zu Heizzwecken eignen, heissen Heizstoffe, auch wohl Brennmaterialien oder Brennstoffe. Die wichtigsten davon sind: Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Koks und Anthracit.

Die chemische Zusammensetzung derselben ist sehr verschieden, wie die folgende Zusammenstellung mittlerer Durchschnittszahlen zeigt:

| | C | H | O | Asche |
|---|---|---|---|---|
| Holz . . . . . . . . | 49,5 Proc. | 5,5 Proc. | 44 Proc. | 1 Proc. |
| Torf . . . . . . . . | 53 „ | 5 „ | 32 „ | 10 „ |
| Braunkohle . . . . | 61 „ | 5 „ | 25 „ | 9 „ |
| Steinkohle . . . . | 81 „ | 5 „ | 8 „ | 6 „ |
| Holzkohle . . . . . | 93 „ | 3 „ | 3 „ | 1 „ |
| Koks . . . . . . . | 90 „ | 2 „ | 2 „ | 6 „ |
| Anthracit . . . . . | 92 „ | 3 „ | 2 „ | 3 „ |

Ausser den genannten Stoffen enthalten die Brennstoffe noch kleine Quantitäten N und die Steinkohlen ausserdem noch S. Die Zahlen obiger Tabelle gelten für vollkommen ausgetrocknete Materialien. In dem Zustande, in welchem sie zur Verbrennung verwendet werden, enthalten Holz, Torf und Steinkohle bis 20%, Braunkohle bis 40% und mehr Wasser.

Von den Elementen, welche die Brennstoffe zusammensetzen, sind es der C und H, welche brennbar sind und den Werth der Brennstoffe bedingen. Der H und oft noch ein Theil des C müssen aber nach Verhältniss des Sauerstoffgehaltes des Brennstoffes als schon verbrannt betrachtet werden, da sich der O der Brennmaterialien ohne wesentliche Wärmeabgabe als Wasser und Kohlensäureanhydrid abscheidet. So sind z. B. 44 Theile O im Stande, 5,5 Theile H zu verbrennen; völlig trockenes Holz enthält demnach nur 49,5% C als brennbare Substanz. Bei gleichem Gehalte an C und H wird also beim Verbrennen derjenige Brennstoff eine grössere Verbrennungswärme entwickeln, welcher weniger O enthält.

Das im Brennstoff bereits vorhandene, sowie das während der Verbrennung sich aus dem H und O bildende Wasser nimmt einen Theil der Wärme zu seiner Verdampfung in Anspruch, welcher der Benutzung entzogen wird. Aus diesem Grunde ist es von Vortheil, die Heizstoffe in möglichst trockenem Zustande, was man durch Trocknen an der Luft (lufttrocken) oder durch künstliche Wärme (Dörren) zu erreichen sucht, zu verwenden. Behufs Hervorbringung hoher Temperaturen müssen solche Heizstoffe, welche

beim Verbrennen viel Wasser bilden, verkohlt werden, wodurch sie nicht nur ihren Wassergehalt und grossentheils alle flüchtigen Stoffe verlieren, sondern auch der C auf ein geringeres Volumen zusammengedrängt wird.

11. Der Werth eines Heizstoffes ist von der Menge der Wärme (Heizkraft), aber auch von der Temperatur (Verbrennungstemperatur) bedingt, die er bei seiner Verbrennung entwickelt.

Die Heizkraft wird in Wärmeeinheiten (W.-E.) oder Calorien ausgedrückt. Eine Wärmeeinheit ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, eine Gewichtseinheit (z. B. ein Gramm) Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. So z. B. werden durch Verbrennen von 1 Th. C 80 Th. Wasser von 0—100°, also 8000 Th. Wasser um 1° erwärmt, und in dieser Weise hat man gefunden für

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenoxyd | 2400 | W.-E. |
| lufttrocknes Holz | 3000 | „ |
| lufttrocknen Torf | 2500 bis 3500 | „ |
| lufttrockne Braunkohle | 3500 bis 4500 | „ |
| Steinkohle | 4000 bis 7000 | „ |
| Alkohol | 7000 | „ |
| Anthracit | 7500 | „ |
| Holzkohle | 6500 bis 7500 | „ |
| Koks | 6500 bis 7600 | „ |
| Kohlenstoff | 8000 | „ |
| Petroleum | 11800 | „ |
| Aethylen | 12000 | „ |
| Sumpfgas | 13000 | „ |
| Wasserstoffgas | 34000 | „ |

Die Heizkraft von Brennstoffen wird für die Praxis am besten dadurch bestimmt, dass man bestimmte Gewichtsmengen unter einem Dampfkessel verbrennt und die Menge des in Dampf verwandelten Wassers bestimmt.

Die Verbrennungs-Temperatur lässt sich wegen Mangel an passenden Pyrometern nur selten mit Sicherheit ermitteln. Sie lässt sich jedoch berechnen. Die Verbrennungs-Temperatur, welche bei Verbrennung eines Brennstoffes erzeugt wird, ist gleich der in Wärmeeinheiten angegebenen Heizkraft desselben, dividirt durch die Summe der relativen Gewichtsmengen aller Verbrennungsprodukte seiner Bestandtheile, jede dieser Gewichtsmengen multiplicirt mit der entsprechenden specifischen Wärme. 1 Th. C z. B. erfordert zur vollständigen Verbrennung 2,66 Th. O oder 11,56 Th. Luft (2,66 Th. O und 8,9 Th. N) und bildet 3,66 Th. Kohlensäureanhydrid. Sowohl bei der Verbrennung in O wie in Luft entwickeln sich 8000 Wärme-Einheiten. Die Verbrennungstemperatur des C berechnet sich darnach

a) in O

$$\frac{8000}{3,66 \;.\; 0,2164\,^{*})} = 10100^{0}$$

b) in Luft

$$\frac{8000}{3,66 \;.\; 0,2164 + 8,9 \;.\; 0,244\,^{**})} = 2700^{0}.$$

Bei einer derartigen Rechnung wird vorausgesetzt, dass ein brennender Körper die Luft vollständig an O erschöpfe und dass die Verbrennungsprodukte (und der N) sämmtliche erzeugte Wärme aufnehmen; in der Wirklichkeit ist die Temperatur nicht so hoch, weil die Verbrennung in Luft lange vor der Erschöpfung des O unmöglich wird und daher in den Feuerungen der Praxis dem Brennstoff bedeutend mehr Luft zugeführt werden muss, und weil durch Leitung und Strahlung Wärme abgegeben wird.

Beim Verbrennen in gewöhnlichen Feuerräumen erfordert ein Theil C mindestens das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge Luft und berechnet sich darnach die Verbrennungstemperatur des C

$$\frac{8000}{3,66 \;.\; 0,2164 + 8,9 \;.\; 0,244 + 11,56 \;.\; 0,238\,^{***})} = 1380^{0}.$$

C erzeugt mithin in der Wirklichkeit eine nahezu zweimal niedrigere Temperatur als beim Verbrennen in der theoretisch erforderlichen Menge Luft und eine siebenmal niedrigere als in O.

12. Die Heizanlagen oder Oefen, welche zur Erzeugung und Benützung der Wärme dienen, haben eine unendliche Mannigfaltigkeit von Formen, je nachdem der Zweck bald auf hohe Hitzgrade oder Intensität der Wärme, oder auf Quantität der Wärme bei mässigen Hitzgraden geht und das eine oder andere bald mehr durch Flammfeuer, bald mehr durch Gluthfeuer erreicht wird.

In den meisten Heizanlagen finden sich drei Theile: der Feuerraum oder die Feuerung, der Heizraum und die Esse (Schornstein, Kamin).

Der Feuerraum dient zur Erzeugung der Wärme durch Verbrennung eines Brennstoffs; der Heizraum als Ort, wo die erzeugte Wärme ihre Benutzung findet. — Bei den meisten Oefen, ist der Feuerraum mittelst eines durchbrochenen Bodens oder Rostes in eine obere und eine untere Abtheilung getheilt; eine obere, worin sich der Brennstoff befindet, und eine untere als Aschenfall. Die Luft tritt durch den Aschenfall ein, streicht aufwärts durch den Rost in den aufgeschichteten Brennstoff und geht von da als Feuerluft durch den Heizraum in die Esse.

---

*) Specifische Wärme des Kohlensäureanhydrids.
**) Specifische Wärme des N.
***) Specifische Wärme der Luft.

Die Esse ist ein verschieden hoher über dem Verbrennungsraume befindlicher senkrechter oder schräg aufsteigender Kanal, welcher die Bestimmung hat, die heissen Verbrennungsgase abzuleiten und die zur Speisung des Feuers erforderliche Luft zuzuführen, mithin die Bewegung der frischen Luft zu dem Feuer hin, die der verbrauchten von dem Feuer weg zu bewerkstelligen.

Die Bewegung der Luft in der Esse ist jederzeit eine Wirkung ihrer Erwärmung, eine Folge einer Erhöhung ihrer Temperatur über die der äusseren Luft. Die kalte Esse ist mit einer Luftsäule erfüllt, welche einer Luftsäule von gleichem Umfange ausserhalb das Gleichgewicht hält. Wird die Luft im Innern erwärmt, so dehnt sie sich aus und wird dadurch leichter, was nothwendig eine Gleichgewichtsstörung zur Folge hat. Wenn ein Kamin von 50 Meter Höhe und 1 Quadratm. Querschnitt, also 50 Cubikm. Inhalt, mit Luft von 15° C. erfüllt ist, so wiegt diese 61,5 Kilogr., mit Luft von 100° C. 47,5 Kilogr., also in diesem Falle um 14 Kilogr. weniger. Dieser Unterschied im Gewicht bedingt das Uebergewicht oder den Druck, mit welchem die äussere Luft in die Esse strömt. Dieses Uebergewicht ist um so grösser, je höher und weiter die Esse und je grösser der Temperaturunterschied der Luft in der Esse gegen die äussere Luft ist. Die Zugkraft einer Esse, d. h. die Quantität Luft, welche sie in der Zeiteinheit dem Feuer zuführt, ist von jenem Uebergewicht abhängig und kann also durch Erhöhung und Erweiterung der Esse und durch Steigerung der Temperatur der Verbrennungsluft bis zu einer gewissen Grenze vergrössert werden.

Die Wirkung einer Esse kann man sich durch folgenden Versuch klar machen. Man nimmt eine Glasröhre von etwa 1 cm. Durchmesser und 30 cm. Länge Man hält sie vertical, verschliesst ihr oberes Ende mit dem befeuchteten Zeigefinger und taucht sie 8 cm tief in Wasser. Hebt man den Finger hinweg, so sieht man, dass das Wasser in die Röhre eindringt und fast 8 cm hoch über den Spiegel des äussern Wassers emporsteigt. Das dichtere Wasser hat nämlich das Bestreben, die dünnere Luft nach oben hin zu verdrängen.

Man wiederhole nun den Versuch mit dem Unterschiede, dass man die Röhre jetzt 16 c tief in das Wasser taucht, ehe man den verschliessenden Finger entfernt. Man sieht, dass jetzt das Wasser mit einer weit grösseren Geschwindigkeit in die Röhre einzuströmen beginnt und sich bedeutend höher in der Röhre erhebt, als bei dem vorigen Versuche. Nimmt man zu diesen Versuchen statt Wasser Quecksilber, so findet man, dass das letztere mit weit grösserer Geschwindigkeit in die Röhre einströmt wie das Wasser.

Denkt man sich nun bei einem Versuche derselben Art als dichteren Körper kalte Luft, und als dünneren Körper die Verbrennungsgase des Ofens, so folgt, dass die in einer Esse befindlichen Verbrennungsgase durch die ausserhalb befindliche dichtere Luft mit desto grösserer Geschwindigkeit nach oben hingedrängt werden müssen, je höher die Esse und je wärmer, also dünner und leichter, die Verbrennungsgase sind.

Da jeder Ofen dazu bestimmt ist, die Wärme der Feuergase zur Benutzung zu bringen, so führt man diese so lange an den zu erwärmenden Gegenständen vorüber, bis dieser Zweck erreicht ist. Nach dem vorher Ausgeführten darf die Wärmeentziehung

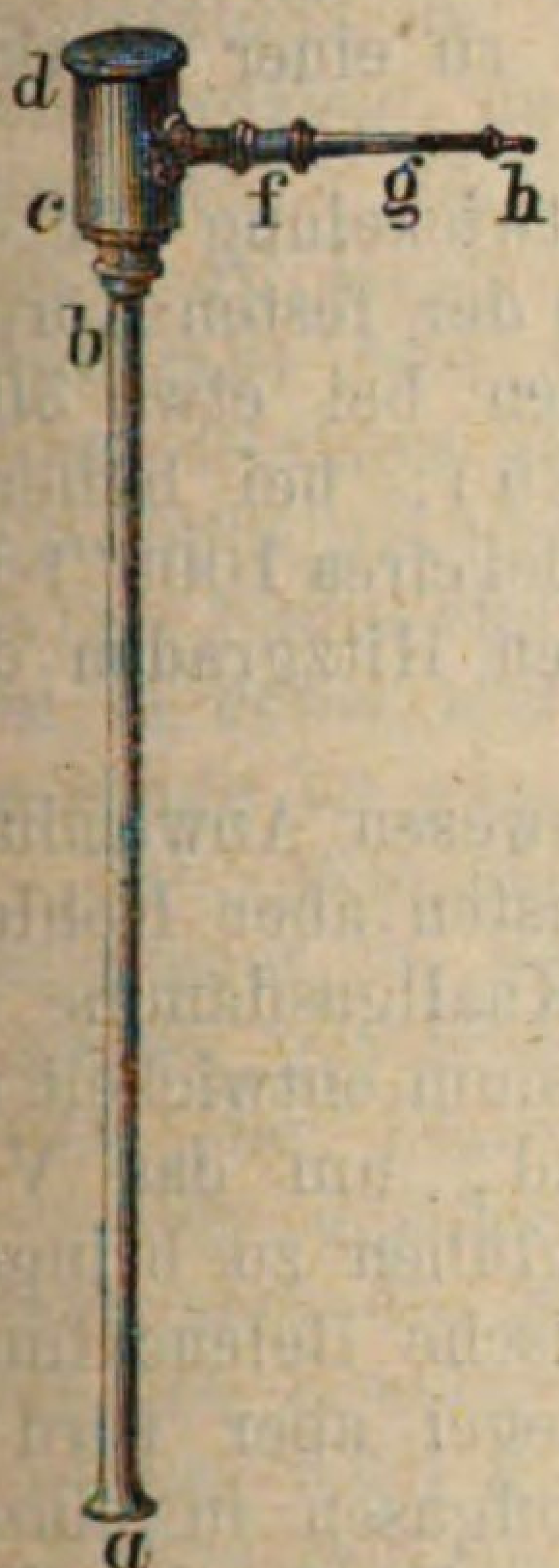
jedoch nie so weit gehen, dass die in die Esse tretenden Gase bis zur äusseren Lufttemperatur abgekühlt werden. Die Esse muss also unter allen Umständen mitgeheizt werden, und die hierzu nöthige Wärmemenge (gewöhnlich $^1/_4$ der erzeugten Gesammtwärme) geht für die directe Benutzung verloren. Es sind also die Dimensionen des Ofens und der Esse so zu wählen, dass wo möglich nie mehr Wärme für die Essenheizung verloren geht, als zur Erhaltung einer rauchfreien Flamme auf dem Heerde durchaus nöthig ist.

Reicht die Esse zur Erzeugung einer hohen Temperatur nicht aus, so bedient man sich zu diesem Behufe verschieden construirter Gebläse-Vorrichtungen, welche Luft in den Verbrennungsraum und zwischen die Brennstofftheilchen einpressen und so eine raschere Verbrennung herbeiführen.

Die Oefen für Zimmerheizung unterscheidet man je nach dem Material, aus dem sie construirt sind, als Kachel- oder Chamotteöfen, eiserne Oefen und gemischte Oefen. Die Kachel- oder Chamotteöfen (aus Kacheln oder Steinen von gebrannten Thon) erwärmen sich langsam, geben die Wärme aber auch langsam ab; sie geben erst nach 1—2 Stunden ein warmes Zimmer, um dasselbe hierauf auf längere Zeit, 6—8 Stunden, warm zu erhalten. Die eisernen Oefen erwärmen sich schnell, geben aber die Wärme leicht wieder ab; sie machen ein Zimmer schnell warm, aber nicht auf die Dauer und haben ausserdem den Uebelstand, dass sie eine verhältnissmässig trockene Zimmerluft erzeugen. Diese Uebelstände sind in den sogenannten Regulir-Füllöfen mehr oder weniger beseitigt. Es sind dies eiserne Oefen, welche im Innern mit Chamotteplatten bekleidet und so construirt sind, dass das Brennmaterial wenn es (gewöhnlich von oben) angezündet worden, stundenlang weiter brennt, wobei die Verbrennung mittelst einer Regulirvorrichtung so gelenkt werden kann, dass keine übermässige Hitze im Zimmer entsteht. Die gemischten Oefen, welche aus Thon und Eisen construirt sind, vereinigen die Vortheile und vermeiden die Nachtheile beider vorigen Systeme und finden deshalb die meiste Anwendung.

Die Oefen für technische Zwecke unterscheidet man in Schachtöfen und Flammenöfen, und die Substanzen werden in ihnen entweder direct oder eingeschlossen in Tiegel, Retorten, Cylinder, Röhren, Muffeln erhitzt. In den Flammenöfen schlägt die Flamme des auf dem Rost brennenden Brennstoffs über die sogenannte Feuerbrücke auf den seitlich angebauten und überwölbten Heerd, und je nach der Menge der durch den Rost oder besondere Oeffnungen eintretenden Luft wirken die glühenden Gase oxydirend oder reducirend. In den Schachtöfen, deren innerer Arbeitsraum seine Hauptausdehnung stets nach der Höhe hat, wird das Schmelzgut mit dem Brennstoffe gemengt und eignen sich dieselben daher vorzugsweise für reducirende Schmelzprozesse.

Fig. 40.




13. Ein sehr einfaches Gebläse, mit welchem man im Kleinen sowohl oxydirende wie reducirende Wirkungen hervorbringen kann, ist das Löthrohr. Dasselbe besteht aus einem mit Mundstück versehenen Rohr, Fig. 40, ab, einem kugelförmigen oder cylindrischen Behälter cd für die sich absetzende Feuchtigkeit, einem vom Hauptrohr rechtwinklig abgehenden Seitenrohr fg und einer auf dieses passenden Platinspitze h mit feiner Oeffnung. Diese Spitze wird in die Flamme einer Oel- oder Alkohollampe oder eines Gasbrenners eingeführt und dann durch den Mund ein ununterbrochener Strom von Luft hindurchgeblasen, indem man diese durch die Nase einzieht. An der Spitze des Flammenkegels ist die stärkste Hitze und Ueberschuss an O vorhanden; hier ist also die Stelle, an welcher die Löthrohrflamme am meisten als Oxydationsflamme zu wirken geeignet ist. Als Reductionsflamme dient der dunklere Theil der Flamme, in welchem sich noch unverbrannte Gastheilchen befinden. Eine bessere Reductionsflamme erhält man aber, wenn das Löthrohr mit seiner Spitze nicht tief in die Flamme eingesenkt, und dann das zu reducirende Oxyd auf die Kohle so gebracht wird, dass es von der Flamme gänzlich umschlossen wird.

## Beleuchtung.

14. Alle Körper besitzen die Eigenschaft, bei höheren Temperaturen Licht zu entwickeln oder zu erglühen. Der Grad dieser Lichtentwicklung hängt erstens von dem Aggregatzustande der Körper und zweitens von der Temperatur ab.

Gase und Dämpfe entwickeln bei gleichen Hitzgraden bei weitem weniger Licht als die flüssigen und festen Körper. Dies rührt davon her, dass die letzteren Körper bei gleichem Volumen weit mehr wägbare Theilchen (Molecüle) also weit mehr leuchtende Punkte enthalten als die Gase. H z. B. ist 22000mal leichter als C, enthält also 22000mal weniger wägbare Masse in gleichem Raume, als der C. Wasserstoffgas verbrennt deshalb mit sehr wenig leuchtender Flamme, während C beim Verbrennen ein lebhaftes Licht ausstrahlt. Hält man aber in die Wasserstoffgasflamme*) eine Spirale von feinem Platindraht oder einen Kohlensplitter, so strahlen diese festen Körper, in Folge des Erhitzt-

*) Zu diesem Versuch kann auch die Flamme einer Weingeistlampe oder eines Bunsen'schen Gasbrenners dienen.

werdens, mehr Licht aus, und lässt man in die Flamme Kohlenpulver fallen oder bläst man Kohlenpulver durch dieselbe, so leuchtet sie stark, indem jedes Kohlentheilchen zu einer starken Lichtquelle wird.

Nur bei den festen Körpern ist die Lichtentwickelung für die künstliche Beleuchtung genügend. Beim Erhitzen der festen Körper beginnen die Lichterscheinungen im Allgemeinen bei etwa 500° mit überwiegendem rothen Licht (Rothgluth); bei höheren Hitzgraden gewinnt das gelbe, bei noch höheren (bei circa 1000°) das weisse Licht (Weissgluth), bei den höchsten Hitzgraden das weissblaue Licht (Blaugluth) die Oberhand.

Die festen Körper, welche im Beleuchtungswesen Anwendung finden, sind: Kalk, Magnesium, am gewöhnlichsten aber Kohlenstoff. Von diesen wird der Kalk durch eine Knallgasflamme erhitzt (Drummond'sches Licht, vergl. S. 87), Magnesium entwickelt bei seiner Verbrennung den erforderlichen Hitzgrad, um das Verbrennungsprodukt, Magnesiumoxyd, zum Weissglühen zu bringen, der C endlich wird in seltenen Fällen (electrische Beleuchtung) durch den galvanischen Strom erhitzt, in der Regel aber wird er aus einem Strom von brennenden Kohlenwasserstoffgasen in feinzertheiltem Zustande (Russ) ausgeschieden und im Laufe der Verbrennung des Gasstromes zum Glühen gebracht.

Nur die letztere Art der Beleuchtung soll hier in Betracht gezogen werden.

15. Die Brennstoffe, welche sich zu dieser Art von Beleuchtung eignen, heissen Leuchtstoffe oder Leuchtmaterialien. Die wichtigsten davon sind;

a) Feste Leuchtstoffe: Talg, Wachs, Wallrath, Stearin, Paraffin.
b) Flüssige Leuchtstoffe: Fette Oele, Theeröle (Solaröl, Photogen etc.), Petroleum, Ligroin.
c) Gasförmige Leuchtstoffe: Steinkohlengas, Holzgas, Leuchtgas aus sonstigen Stoffen.

Was die Anwendung der verschiedenen Leuchtstoffe anlangt, so werden die festen in cylindrischer Form mittelst eines in der Mitte befindlichen Dochtes als Kerzen verbrannt. Die flüssigen Leuchtstoffe verbrennt man in geeigneten Apparaten, Lampen, aus welchen der Docht, durch eine metallene Hülse (Brenner) aufrecht erhalten, den Leuchtstoff aufsaugt. Die gasförmigen Leuchtstoffe endlich werden direkt ohne einen Zwischenträger, den Docht, verbrannt, indem man sie an den Ausströmungsöffnungen (Brenner) ihrer Leitungsröhren anzündet.

Alle Leuchtstoffe bestehen aus kohlenstoff- und wasserstoffreichen, sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Verbindungen und hat die Erfahrung gezeigt, dass eine Mischung von 1 Th. H auf 6 Th. C für einen guten Leuchtstoff die geeignetste ist. Verbrennen sie, so wird ihr C zu Kohlensäureanhydrid, ihr H zu Wasser oxydirt. Ehe aber diese sich bilden, entstehen, wenn sie nicht

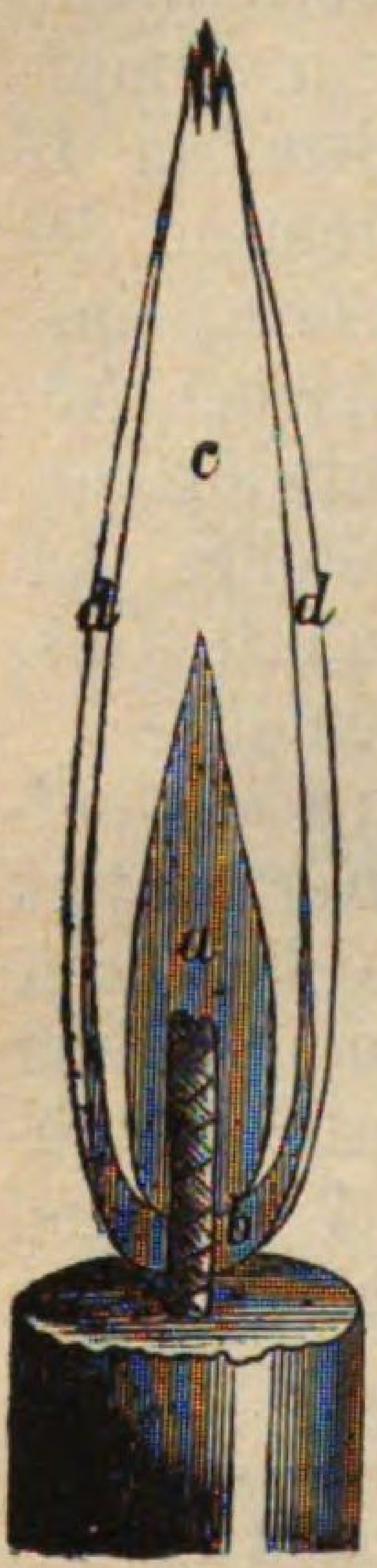
schon vorhanden sind, wie dies bei den gasförmigen Leuchtstoffen der Fall ist, gasförmige Verbindungen, unter denen die Kohlenwasserstoffe die erste Stelle einnehmen. Wir haben oben (Seite 185) gesehen, dass das Aethylen in der Rothglühhitze in Sumpfgas und C ($C_2H_4 = CH_4 + C$) in der Weissglühhitze in H und C ($C_2H_4 = 2C + 4H$) zerfällt. Der beim Verbrennen des Aethylens und ähnlicher Kohlenwasserstoffe sich in Form eines feinen Staubes abscheidende C, der unmittelbar nach seiner Abscheidung glühend wird, ist die Grundlage der Lichtentwicklung. Es ist somit einleuchtend, dass der Werth eines Leuchtstoffes sich um so höher stellt, je reicher das von demselben gelieferte Gasgemenge an gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffen ist.

16. Wie oben (6) erwähnt wurde, ist jede **Flamme** ein aufsteigender, in Verbrennung begriffener Gasstrom. Bei Kerzen und Lampen geschieht die Vergasung der Beleuchtungsstoffe durch die Hitze der Flamme, während die Leuchtgasflammen unmittelbar mit den gasificirten Produkten gespeist werden. In allem Uebrigen sind die Kerzen und Lampenflammen in gleicher Verfassung mit den Leuchtgasflammen und geschieht ihre Verbrennung ganz und gar nach gleichen Gesetzen.

Die brennbaren Gase, aus denen jede Flamme besteht, haben das Bestreben, aufwärts zu steigen und sich zugleich nach aussen zu verbreiten; die Luft, durch die Hitze der Flamme in Bewegung gesetzt, strömt von allen Seiten nach dem Fuss der Flamme, dann in der Richtung derselben aufwärts und hat dabei das Bestreben, die Flamme von aussen nach innen zu durchdringen. Indem die brennbaren Gase von innen und die atmosphärische Luft von aussen vordringend sich begegnen, vollzieht sich unter dem Einfluss der herrschenden hohen Temperatur die Verbrennung.

Betrachten wir eine Kerzenflamme oder eine Leuchtgasflamme von kreisrundem Querschnitte (Einlochbrenner), so können wir deutlich vier Theile an derselben unterscheiden: a (Fig. 41) ein nichtleuchtender dunkler Kern; b die ihn nach unten umgebende prachtvoll lasurblaue Hülle; c die ihn nach oben umgebende eigentlich leuchtende gelbweisse oder weisse Hülle; d der den ganzen Flammenkörper umgebende äusserst schwach leuchtende und kaum sichtbare sogenannte Schleier. Die Verbrennung der rings um den Docht sich entwickelnden gas- und dampfförmigen Leuchtstoffe geschieht in dem unteren Theil der Flamme in anderer Weise als in dem oberen. In dem unteren Theil ist der Zudrang der Luft mehr gegen die Axe der Flamme gerichtet, darum am mächtigsten und zugleich die Temperatur die niedrigste. Die brennbaren Gase mischen sich daher an dieser Stelle erst mit Luft ehe sie verbrennen; sie verbrennen, bevor die zum Leuchten unentbehrliche Ausscheidung von C stattgefunden, gleich im Ganzen zu Kohlenoxyd. Dies ist die Gegend des blauen Saums b. Der dunkle Kern a enthält die noch unverbrannten gas- und dampf-

Fig. 41.



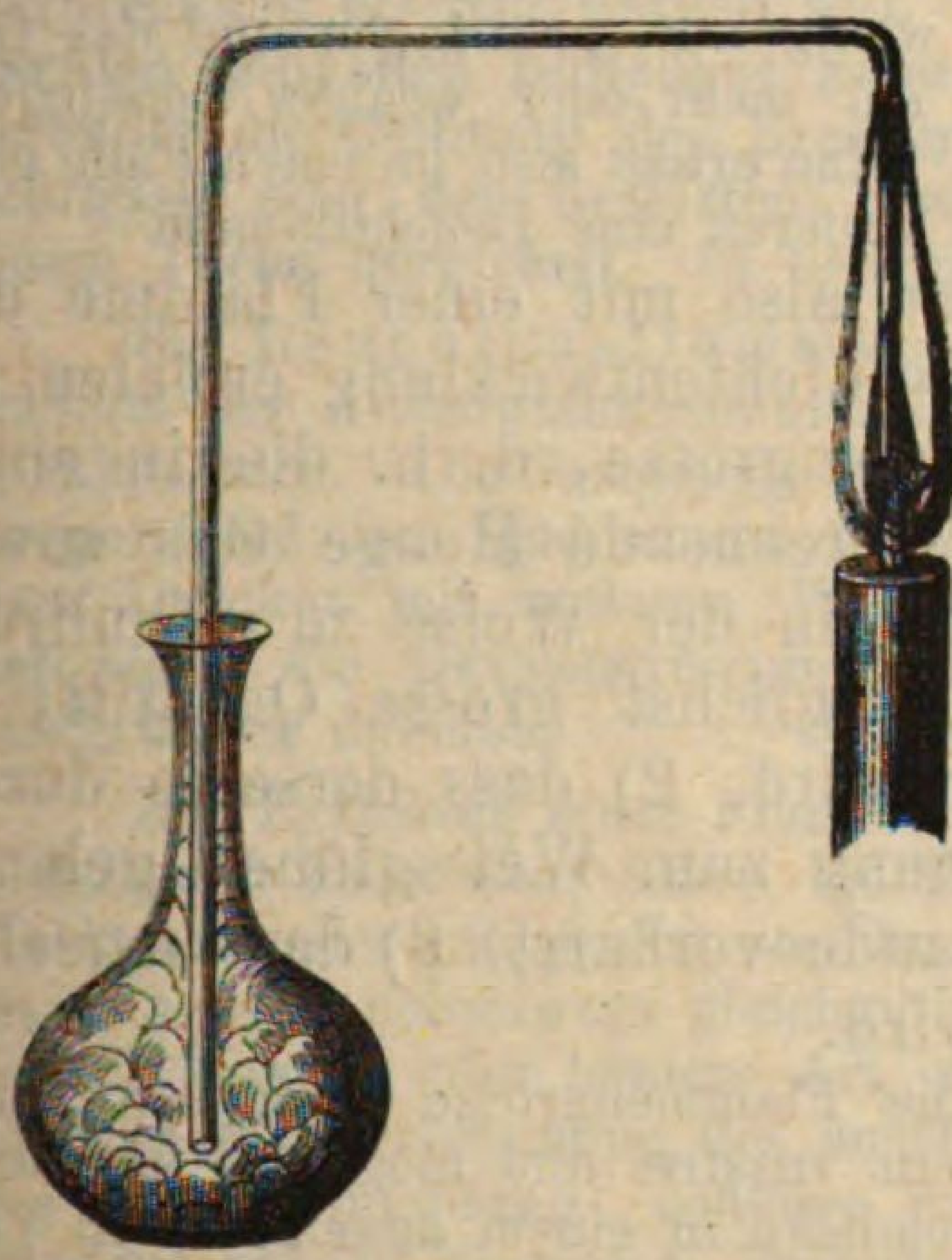
förmigen Leuchtstoffe. In dem denselben umgebenden hellleuchtenden Mantel c ist die Temperatur bereits so hoch, dass die Kohlenwasserstoffe in ihre Bestandtheile C und H zerfallen. Da die Flamme kein undurchdringlicher Körper ist, sondern die Luft von aussen herein diffundiren lässt, so wird in diesem Theil der Flamme ein Theil des ausgeschiedenen C, der stets früher verbrennt als der H, zu Kohlenoxyd verbrannt, und durch die dabei erzeugte, sowie durch die vom äussern Theil der Flamme (Schleier) zugeleitete Wärme der übrig bleibende Theil des C zum Glühen gebracht. Die Temperatur des Innern der Flamme und des Mantels nimmt natürlich nach oben stark zu, und daher ist der leuchtende Theil, in welchem der C durch die Hitze ausgeschieden wird, unten eine dünne Hülle des dunklen Kegels, weiter oben aber, wo die Temperatur bei welcher die Kohlenwasserstoffe in ihre Bestandtheile sich spalten, sich bis in die Mitte erstreckt, erfüllt er das gesammte Innere, weshalb man hier eine massive leuchtende Flamme hat.

An seiner innern Seite, wo der leuchtende Mantel an den dunklen Kern grenzt, ist derselbe reducirend, nach Aussen, wo er an den Schleier grenzt, oxydirend. An dieser Seite ist es, wo der sämmtliche ausgeschiedene C zunächst zu Kohlenoxyd verbrennt. Der eigentliche Heerd der Verbrennung ist der Schleier dd, der den Flammenkörper allseitig umgiebt; im Schleier treffen die brennbaren sehr heissen Gase aus den inneren Regionen, vorzüglich Kohlenoxyd und H, bei sehr hoher Temperatur auf den frisch zutretenden O und verbrennen zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Insofern in ihm nur Gase und keine festen Körper brennen, ist seine Lichtstärke verschwindend; er ist dagegen der heisseste Theil der Flamme. Der Schleier umgiebt die gesammte Oberfläche des Flammenkörpers, aber nur im unteren Theile besitzt derselbe die charakteristisch blaue Farbe der Kohlenoxydgasflamme, denn in den oberen Theilen ist dieselbe unmittelbar neben dem grellen Lichte des leuchtenden Mantels c nicht sichtbar (vgl. S. 191). Durch die Verbrennung nimmt das Volumen der aufsteigenden Gase ab, und die Flamme verliert an Dicke, so dass jeder höhere Querschnitt einen kleineren Durchmesser hat. Hieraus erklärt sich die kegelförmige in eine feine Spitze endigende Gestalt der Flamme.

Wie das Innere der Flamme beschaffen ist, lässt sich zeigen, wenn man die Flamme mit einem feinen Drahtnetz durchschneidet und dann von oben auf den Docht sieht. Der Durchschnitt der Flamme erscheint alsdann in der Mitte als dunkler Kreis, welcher dem Kern a entspricht. Diesen umgibt ein leuchtender Ring, welcher dem hellleuchtenden Mantel c entspricht, und ausserhalb des Randes von diesem sieht man nur das Drahtnetz noch glühen, ohne die äussere Hülle der Flamme wahrzunehmen. Dass der dunkle Kern a

aus noch unzersetzten, nicht leuchtenden, die ihn umgebende Hülle c aus zum Theil zersetzten, ausgeschiedenen C mit sich führenden, also leuchtenden gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffen besteht, lässt sich ersehen, wenn man mit Hülfe einer zweischenkelig gebogenen Glasröhre, Fig. 42, die Gase in untergestellten Flaschen auffängt.

Fig. 42.



17. Die Lichtstärke einer Flamme ist stets von zwei Bedingungen abhängig: von der Zusammensetzung der brennenden Gase und von der Speisung mit Luft.

Je reicher der brennende Gasstrom an schweren Kohlenwasserstoffen, d. h. an Kohlenwasserstoffen, die in der Hitze reichlich C ausscheiden, ist, desto grösser ist die Lichtstärke der Flamme.

Was die Speisung mit Luft betrifft, so bedarf jeder brennende Gasstrom zu seiner Verbrennung, um die grösstmögliche Quantität Licht zu erzeugen, ein bestimmtes Quantum Luft. Ein Zuviel hierin wirkt eben so nachtheilig, wie ein Zuwenig.

Ist der Luftzutritt zu einer Lichtflamme zu gering, so tritt eine unvollständige Verbrennung der Gase ein, die durch Verbrennung erzeugte Hitze nimmt ab und der ausgeschiedene C wird nicht zum Weissglühen gebracht. Die Flamme brennt in diesem Falle mit röthlichem Lichte. Bei noch weiterer Abnahme der Luftzufuhr bleibt ein Theil des abgeschiedenen C unverändert, er wird nicht weiter oxydirt, sondern wird mit der Flamme emporgerissen und bewirkt das Russen derselben.

Wird umgekehrt der Luftzutritt durch künstliche Mittel über ein gewisses Maass verstärkt, so vermindert sich der leuchtende Theil, bis die ganze Flamme blau brennt. Es herrschen dann in der ganzen Flamme dieselben Bedingungen, wie sonst in dem Fusse derselben. Dieselben Erscheinungen treten natürlich ein, wenn bei einer vollkommenen Lichtflamme bei gleichbleibendem Luftzutritte die Menge der brennbaren Gase grösser oder kleiner wird. Im ersteren Falle brennt die Flamme röthlich und russt, im letzteren verliert sie mehr oder weniger ihre Leuchtkraft.

Mit Hilfe eines sogenannten Bunsen'schen Gasbrenners, Fig. 43, kann man leicht darthun, dass die Helligkeit einer Flamme abnimmt und das Leuchten schliesslich fast ganz aufhört, wenn über eine gewisse Grenze hinaus Luft in dieselbe gelangt. Das Leuchtgas strömt in demselben durch die kleine Oeffnung a und steigt gemischt mit Luft, welche durch die Löcher der Kapsel b eindringt, in

Fig. 43.




die Röhre c, welche natürlich festgeschraubt wird. Zündet man das Gemenge von Leuchtgas und Luft bei d an, so brennt es mit leuchtloser, bläulicher Flamme, indem die Kohlenstoffatome, allseitig von Luft umgeben, gleich zu Kohlensäureanhydrid verbrennen, ohne sich erst abzuscheiden. Schliesst man die Löcher der Kapsel b ganz oder theilweise, so kann keine oder nur wenig Luft eindringen und das Gas brennt alsdann mit mehr oder weniger weissleuchtender Flamme. Man erhält also im einen Falle eine Heizflamme, im anderen eine Leuchtflamme.

Will man also mit einer Flamme die grösstmögliche Lichtentwicklung erzielen, so ist die Flammengrösse, d. h. die in einer Zeiteinheit verbrennende Menge Gas sowie der Luftzutritt in der Weise zu reguliren, 1) dass eine möglichst grosse Quantität C ausgeschieden wird, 2) dass derselbe durch hinreichende Intensität der Verbrennung zum Weissglühen gelangt und möglichst lange in diesem Zustande verharrt, 3) dass derselbe schliesslich vollkommen verbrannt wird.

Bei den Kerzen kann man weder die Flammengrösse noch den Luftzutritt reguliren. Soll daher eine Kerze rein, russfrei und möglichst leuchtend brennen, so muss die Dochtdicke zur Kerzendicke in einem angemessenen Verhältnisse stehen. Ein kohlenstoffreiches Kerzenmaterial (Paraffin) bedarf verhältnissmässig dünnerer, ein kohlenstoffärmeres (Stearin) dickerer Dochte. Vor ihrer Anwendung werden die Dochte mit einer Lösung von Borsäure oder Phosphorsäure imprägnirt; diese Säuren bilden beim Verbrennen mit den Aschenbestandtheilen des Dochtes eine schwere Glasperle, wodurch der Docht dergestalt gebogen wird, dass er ausserhalb der Flamme endet und vollständig verbrannt wird.

Bei Lampen hängt die Flammengrösse von dem Querdurchschnitte des Dochtes ab. Der Luftzutritt zu einer Lampenflamme kann auf zweierlei Weise gesteigert werden. Erstens durch Anbringen eines Zugglases (Cylinderglas) und zweitens dadurch, dass man die Flamme in eine Gestalt bringt, welche eine grosse Oberfläche besitzt.

Das Zugglas befördert die Strömung der Luft bei der Flamme wie der Schornstein beim Ofen und verhindert zugleich, dass die Flamme durch eine zu grosse an sie hinantretende Menge Luft über das unvermeidliche Maass abgekühlt wird.

Den Docht kann man bei unverändertem Querschnitte in drei verschiedene Gestalten bringen; man kann ihn erstens zusammenrollen, so dass er einen massiven Cylinder bildet; zweitens kann man ihn als Flachdocht anwenden, so dass er eine Ebene bildet, und endlich kann man ihn in der Weise anwenden, dass er eine hohle Röhre darstellt. Diese drei beschriebenen Dochte haben natürlich denselben Querschnitt, so dass in allen während derselben Zeit dieselbe Menge Brennstoff emporsteigen kann. Dagegen hat der volle runde Docht eine viel kleinere Oberfläche als die beiden anderen, so dass an jenen während derselben Zeit eine viel geringere Menge von O anströmt, wie an die letzteren. Massive Dochte geben Flammen von kreisrundem Querschnitte, flache und runde Dochte dagegen geben ebene oder ringförmige Flammen, deren Dicke gegen ihre sonstigen Dimensionen gering ist. Die Luft kann Flammen von kreisförmigem Querschnitt nicht so leicht durchdringen, wie Flammen von letzterer Form. In Folge dessen wird im Innern einer Flamme von kreisförmigem Querschnitte weniger C verbrennen. Da ferner die Wärme, welche durch Verbrennung an der äusseren Fläche der Flamme entsteht, mit

der Entfernung abnimmt, so werden bei einer solchen Flamme die Kohlentheilchen in der Mitte nur wenig glühen und dadurch die Flamme ein röthlich trübes Ansehen erhalten. Massive Dochte sind also für die Lichtentwicklung am unvortheilhaftesten und werden, ausser bei den Kerzen, nur bei Lampen geringerer Qualität (Küchenlampen) angewendet.

Es versteht sich, dass bei einem runden hohlen Docht die Luft von aussen und von innen muss an die Flamme heranströmen können, wenn eine lebhafte Verbrennung erreicht werden soll. Vom Vorhandensein eines solchen sogenannten doppelten Luftzuges kann man sich leicht überzeugen, indem man entweder die Oeffnung des Brenners, welche die Luft nach innen führt, verschliesst, oder den untersten Theil der den Cylinder tragenden Krone mit einem Tuche umwickelt. In beiden Fällen fängt die Flamme an zu russen.

Bei Leuchtgasflammen hängt die Flammengrösse von dem Querschnitte der Ausströmungsöffnung und dem Drucke ab, unter welchem das Gas gehalten wird. Die Gasmenge, welche durch einen Brenner geliefert wird, ist direkt proportional dem Querschnitt der Brenneröffnung und der Quadratwurzel aus dem Drucke; mit anderen Worten: weite Brenneröffnungen, hoher Druck befördern die Gasausströmung; enge Brenneröffnungen und geringer Druck beschränken dieselbe.

Zur Erzielung einer Flamme von bestimmter Grösse oder von bestimmtem Gasconsum kann man daher die Brenneröffnung vergrössern und den Druck verringern oder umgekehrt verfahren. Für die Lichtentwicklung der Flamme ist es jedoch keineswegs gleichgiltig, ob man die gewünschte Flammengrösse auf die erstere oder letztere Art zu erzielen sucht. Unter allen Umständen beginnt die Verbrennung des ausströmenden Gases nicht unmittelbar am Rande der Ausflussmündung, sondern erst in einem gewissen Abstand davon; die Flamme scheint über dem Brenner zu schweben, ohne ihn zu berühren. Es strömt daher das Gas eine kurze Strecke, ohne zu brennen, durch die Luft und nimmt auf diesem Wege Gelegenheit, sich mit derselben zu mischen. Bei geringer Geschwindigkeit des Gases ist diese Einmischung von Luft vor dem Brenner noch unbedeutend und für die Lichtentwicklung ohne Nachtheil. Bei grösserer Geschwindigkeit des Gases wird auch jener Abstand und mit ihm die Menge der beigemischten Luft grösser; der Nachtheil wird fühlbar, die Flamme verliert ihre Leuchtkraft und brennt nur noch blau; zuletzt lässt sich der Gasstrom in Folge der starken Bewegung und Abkühlung nicht mehr entzünden.

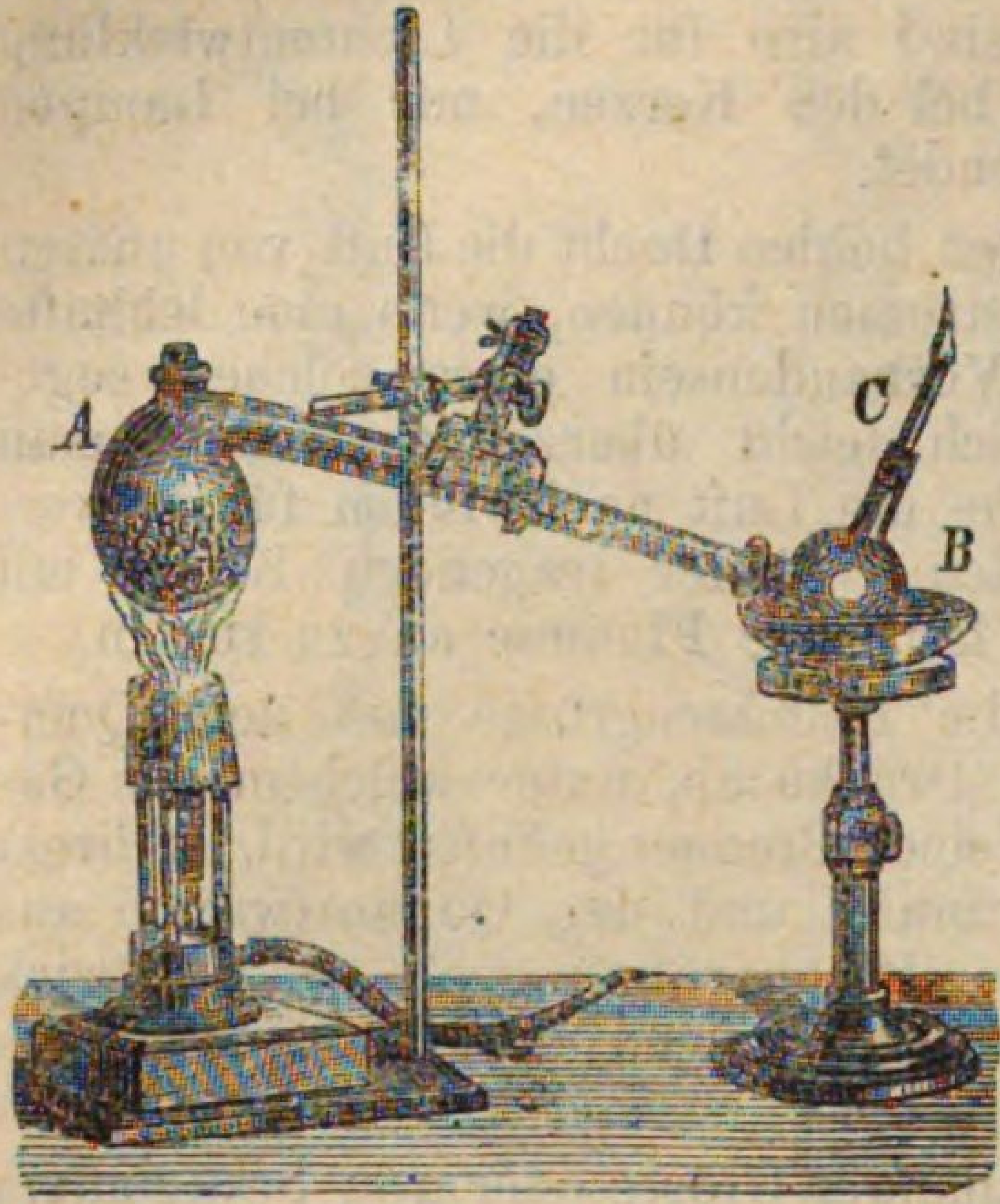
Will man also den grösstmöglichen Nutzeffekt bei Anwendung des Leuchtgases erzielen, so muss man die Vermischung des Gases mit Luft auf ein Minimum zu beschränken suchen, d. h. das Gas mit möglichst geringer Geschwindigkeit resp. unter einem möglichst niedrigen Druck ausströmen lassen. Der zulässige niedrigste Druck ist derjenige, bei welchem die Flamme noch gerade ihre straffe Form behält, ohne zu flackern oder zu russen.

Hinsichtlich des Luftzutritts zur Flamme gilt bei den Leuchtgasflammen dasselbe, was bei den Lampen gesagt wurde. Die Gestalt der Flamme wird hier, statt durch den Docht, durch die Beschaffenheit des Brenners (S. 222) bedingt.

## 3. Leuchtgas.

Leuchtgas nennt man ein durch trockene Destillation von Steinkohlen, Holz, Torf, Harz und anderen kohlenstoffreichen Stoffen erhaltenes Gasgemenge, welches die Fähigkeit besitzt, angezündet mit leuchtender Flamme zu brennen. Je nach der Substanz, welche zur Darstellung des Leuchtgases diente, wird dasselbe Steinkohlengas, Holzgas, Torfgas, Harzgas, Oelgas oder Petroleumgas genannt.

Fig. 41.




Um Leuchtgas im Kleinen darzustellen, füllt man eine Retorte A (Fig. 44) aus schwer schmelzbarem Glase etwa zur Hälfte mit Sägespähnen oder klein geklopften fetten Steinkohlen, verbindet den Hals der Retorte luftdicht mit einer doppelt tubulirten kleinen Vorlage B und verschliesst den anderen Tubulus durch ein zur Spitze ausgezogenes kleines Glasrohr C. Man erhitzt darauf die Retorte anfangs langsam, später stark, und kühlt während dessen die Vorlage durch Eintauchen in kaltes Wasser ab. Hierbei entstehen vier verschiedene Produkte. In der Retorte bleibt Kohle zurück, die Vorlage B erfüllt sich bald mit weissen, später bräunlich gefärbten Dämpfen, die sich theilweise zu einer Flüssigkeit verdichten, in welcher man zwei Schichten unterscheiden kann: die untere, braune, dickflüssige ist Theer, die obere, hellere ist Wasser, welches bei Anwendung von Holz Essigsäure, bei Anwendung von Steinkohlen Ammoniak enthält. Durch das Rohr C entweicht Leuchtgas, welches sich entzünden lässt oder über Wasser in der pneumatischen Wanne aufgefangen werden kann.

Die Bestandtheile des aus Steinkohlen erzeugten Leuchtgases sind:

Aethylen,
Dämpfe flüssiger Kohlenwasserstoffe,
Sumpfgas,
Kohlenoxydgas,
Wasserstoff,
Schwefelkohlenstoff,
Schwefelwasserstoff,
Ammoniak,
Kohlensäureanhydrid,
Schwefligsäureanhydrid und
Wasserdämpfe.

Das aus Holz bereitete Leuchtgas enthält weder Ammoniak, noch Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, noch endlich Schwefligsäureanhydrid.

Von den oben genannten Gasen sind nur die ersten sieben brennbar, die letzten vier Produkte sind nicht brennbar; sie müssen also entfernt werden. Von jenen verbrennt der Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid, der Schwefelwasserstoff zu Wasser und Schwefligsäureanhydrid, sie dürfen

wegen der Bildung des Schwefligsäureanhydrids ebenfalls nicht in dem Gase bleiben. Sumpfgas, Kohlenoxydgas und Wasserstoff, zusammen 80—90 Proc. des Volums des Leuchtgases, verbrennen mit grosser Wärme-, aber verschwindender Lichtentwicklung. Seine Leuchtkraft verdankt das Leuchtgas also lediglich der Gegenwart von Aethylen und den Dämpfen der flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche zusammen etwa 3 bis 10 Vol. Proc. des Gases betragen.

Sumpfgas, Kohlenoxydgas und Wasserstoff dürfen, obwohl sie direkt zur Lichtentwicklung nicht beitragen, aus dem Gasgemenge nicht entfernt werden, sie dienen als Verdünnungsmittel der gas- und dampfförmigen schweren Kohlenwasserstoffe und bringen durch die hohe Temperatur, die sie beim Verbrennen erzeugen, den aus letzteren ausgeschiedenen C zum Glühen. Hiernach hat der Reinigungsprozess des Leuchtgases auf die Beseitigung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Wasser hinzuwirken.

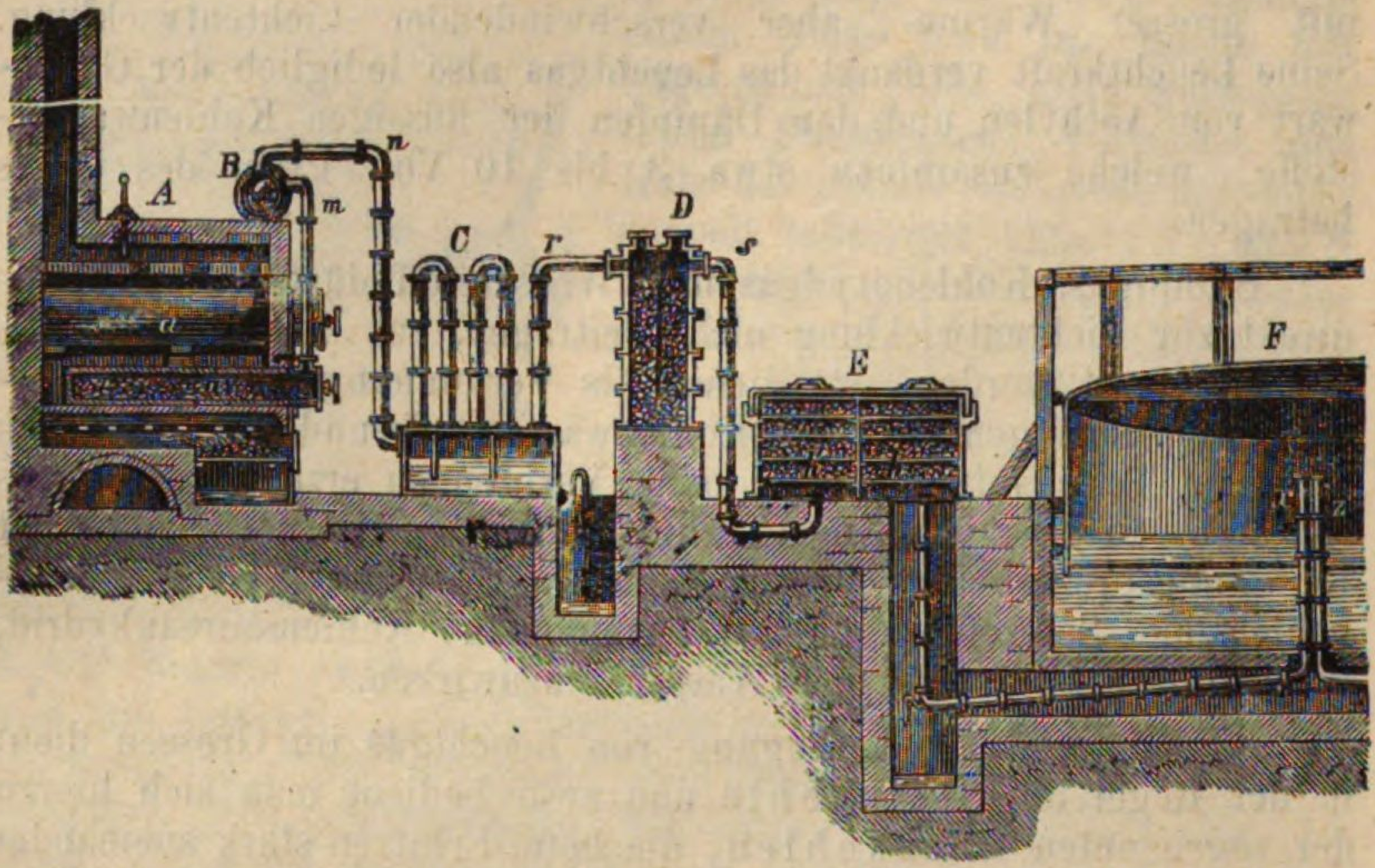
Als Material zur Erzeugung von Leuchtgas im Grossen dient in der Regel die Steinkohle und zwar bedient man sich hierzu der sogenannten Backkohlen, die beim Erhitzen stark aneinander backen und vermöge ihres grossen Wasserstoffgehaltes eine grosse Ausbeute geben.

Beim Gebrauch des Gases ist vor Allem darauf zu sehen, dass beim Löschen der Flamme, welches durch Entziehung des Gaszuflusses mittelst Schliessung des Hahnes geschieht, kein Hahn ganz oder theilweise offen bleibt, indem sonst das Gas unverbrannt ausströmt und sich mit der Luft mischt. Dieses Gemisch wirkt beim Einathmen schädlich, bei längerem Einathmen sogar tödtlich und explodirt bei Annäherung eines Lichtes. Wird eine Gasausströmung bemerkt, so ist das sicherste Mittel gegen Unfälle, alsbald den Haupthahn zu schliessen, Fenster und Thüren zu öffnen, um die Luft zu erneuern, vorher aber durchaus nicht mit einem brennenden Licht den Raum zu betreten.

Fig. 45 stellt die wichtigsten Theile eines Gasbereitungsapparates dar. In dem Ofen A sind oval cylindrische Retorten a aus Eisen oder Thon eingemauert, deren mehrere durch eine Feuerung erhitzt werden können. Sie ragen ein Stück aus dem Mauerwerk hervor und sind mit aufsteigenden Röhren m versehen, welche oben umbiegen und luftdicht durch die obere Wand eines weiten trogförmigen Rohres, der Vorlage oder Hydraulik B gehen und bis nahe auf den Boden derselben reichen. Der Zweck der Vorlage ist, aus sämmtlichen Retorten des Gasofens die flüchtigen Produkte der trockenen Destillation aufzunehmen und zu gleicher Zeit eine hydraulische Absperrung der einzelnen Retorten in der Art herbeizuführen, dass die in der Vorlage nicht condensirten Produkte zwar weiter nach den Condensations- und Reinigungsapparaten gehen, aber nicht rückwärts in die Retorte treten können. Bei Beginn der Thätigkeit eines Gasofens wird die Vorlage zur Hälfte mit Wasser gefüllt, nach kurzer Zeit ist das Wasser durch Theer und Theerwasser ersetzt. Damit sich aber die Vorlage nicht zu hoch damit anfülle, ist eine Theerabflussröhre der Art an der Vorlage angebracht, dass letztere stets bis über die Höhe

der Mündung des Gasrohres mit Theer und Theerwasser angefüllt bleibe. Die abgeleiteten Flüssigkeiten gehen nach der Theercisterne.

Fig. 45.




Die Retorten werden zum Glühen erhitzt, mit Steinkohlen gefüllt und hierauf durch eine mit Thon bestrichene eiserne Platte, die mittelst einer Schraube fest aufgedrückt wird, luftdicht verschlossen. Die Destillationsprodukte entweichen durch das Rohr m und vereinigen sich in der Vorlage B, in welcher sich ein Theil des Theers und Theerwassers condensirt. Von dem, nachfolgenden Gas gedrängt, entweichen die flüchtigen Destillationsprodukte welche in der Vorlage nicht verdichtet wurden, durch das Rohr n in den Verdichter oder Condensator C. Dieser besteht aus einer Reihe vertikaler Röhren, welche oben durch Bogenröhren untereinander verbunden sind und unten auf einem viereckigen Kasten stehen. Er ist gewöhnlich im Schatten ausserhalb dem Retortenhause aufgestellt, damit das Gas, welches heiss aus der Retorte kommt, durch die in kühler Luft stehenden Röhren des Condensators abgekühlt werde. Bei dieser Abkühlung verliert dasselbe einen Theil seiner gröberen, nur bei grosser Hitze gasförmigen Bestandtheile, die sich als Theer unten in dem Kasten sammeln. Der Stand der Sperrflüssigkeit in diesem Kasten wird wie bei der Hydraulik durch ein heberförmig gebogenes Rohr regulirt, welches die condensirte Flüssigkeit in die Theercisterne ableitet.

Der Wascher oder Scrubber D ist ein 3—4 Meter hoher Cylinder, der mit Koksstücken gefüllt und oben mit einer Vorrichtung versehen ist, durch welche fortwährend kaltes Wasser fliesst. Das Gas tritt durch das Rohr r ein, passirt die zwischen den Koksstücken bleibenden Zwischenräume, kommt hier mit dem herabfallenden Wasser in vielfache Berührung, tritt dann in die zweite Abtheilung des Scrubbers ein, bewegt sich zwischen den Koks hinauf, sammelt sich über denselben an und geht gewaschen durch das Rohr s weiter. Durch diesen Waschprocess wird das Gas von einem Theil der durch Wasser absorbirbaren Gase (Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Schwefelwasserstoff) befreit; indess sind doch noch von ihnen so erhebliche Mengen darin, dass noch ein weiterer Reinigungsprocess nöthig wird. Man muss die letzten Ueberreste dieser Gase auf chemischem Wege beseitigen. Dies geschieht in dem sogenannten Reiniger.

Der Reiniger E ist ein eiserner Kasten mit neben einander befindlichen Abtheilungen, in welchen 5—6 Hürden, ähnlich denen im Dörrofen,

übereinander angebracht sind. Der Kasten ist oben mit einem Deckel verschlossen und damit das Gas zwischen dem Kasten und dem Deckel nicht entweicht, ist ersterer von einem Rande umgeben, in den der Deckel passt. Durch hineingegossenes Wasser bewirkt man den Verschluss.

Auf die Hürden wird eine Mischung von Eisenvitriol, Sägespähnen und gebranntem abgelöschten Kalk ungefähr 5 hoch aufgeschüttet. Das Gas, das von unten in die eine Abtheilung h' einströmt, muss sich durch diese Reinigungsmasse nach oben hindurchzwängen, tritt dann oben in die zweite Abtheilung h über und muss sich durch die Reinigungsmasse nach unten zu durchdrängen, bis es unterhalb der zweiten Abtheilung austritt. Bei diesem Durchgang werden Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Schwefelwasserstoff beseitigt. Zur Bereitung der Reinigungsmasse mengt man gleiche Theile Kalk und Sägespähne, begiesst das Gemenge mit einer Lösung von Eisenvitriol (auf je 1 Th. Kalk 1 Th. Eisenvitriol) und lässt es an der Luft liegen bis es eine braune Farbe angenommen hat. Die Mischung besteht dann aus einem Gemenge von Eisenhydroxyd, Calciumhydroxyd und Calciumsulfat. Die Wirkungsweise dieser Mischung, welche man nach ihrem Erfinder Laming'sche Masse nennt, kann, wenn man die indermediären Produkte, welche sich bei der Einwirkung des rohen Leuchtgases auf dieselbe bilden, vernachlässigt, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe(OH)_6$ + | $Ca(OH)_2$ + | $CaSO_4$ + | $2CO_2$ + | $2H_3N$ + | $3H_2S$ |
| Eisenhydroxyd | Calcium-hydroxyd | Calciumsulfat. | Kohlensäure-anhydrid | Ammoniak. | Schwefel-wasserstoff. |

Laming'sche Masse.

| | | | |
|---|---|---|---|
| = $FeS_3$ + | $(H_4N)'_2SO_4$ + | $2CaCO_3$ + | $6H_2O$ |
| Eisensulfid | Ammoniumsulfat. | Calciumcarbonat. | Wasser. |

Die Laming'sche Masse hat vor anderen Reinigungsmassen den Vortheil, dass sie nach dem Erschöpfen wieder regenerirt und neuerdings angewendet werden kann. Wird nämlich die erschöpfte Masse dem Luftzutritt ausgesetzt, so wird unter Schwefelabscheidung und Entweichen von Kohlensäureanhydrid wieder Eisenhydroxyd und Calciumsulfat erzeugt, und man erhält durch Zusatz von Kalk wieder die ursprüngliche Masse, gemengt mit freiem S und kleinen Mengen Ammoniumsulfat.

Das gereinigte Gas tritt durch das Zuleitungsrohr x in den Gasbehälter F. Derselbe besteht aus einem grossen aus Eisenblech gefertigten glockenförmigen Gefäss, welches in einen Behälter mit Wasser taucht. Das aus dem Reiniger kommende Zuleitungsrohr x geht bis an den Wasserspiegel dieses Behälters. Wenn das Gas durch dieses Rohr eintritt und nicht sogleich durch das Ableitungsrohr z abströmen kann, hebt es durch seinen Druck nach und nach den Gasbehälter in die Höhe. Damit hiebei der Gasbehälter sich nicht sperre, ist er oben mit Leitrollen versehen, welche in Schienen auf den seitlichen Stützsäulen laufen. Aehnliche Rollen zu gleichem Zwecke befinden sich auch am unteren Rande.

Von dem Gasometer aus tritt das Gas durch das Ableitungsrohr z endlich in die sogenannte Leitung, d. i. ein vielfach verzweigtes Röhrensystem, welches die einzelnen Theile der Stadt mit Gas versorgt. Die Kraft, die es dorthin treibt, ist das Gewicht der Eisenmasse des Gasbehälters, die stets auf das unter ihr abgesperrte Gas drückt. Zwischen dem Gasometer und Röhrensystem ist eine Vorrichtung, der Druckregulator, Fig. 46, eingeschaltet, welche den vom Gasometer ausgehenden Druck so regulirt, wie er dem Verbrauch am besten entspricht, wodurch ein gleichförmiges Ausströmen aus den Brennern und in Folge dessen eine ruhige und gleich grosse Flamme erzielt wird. In dem Kasten A, durch dessen Boden die Gaszuleitungsröhre D und Gasableitungsröhre C münden, ist die Glocke B gestülpt, die mit ihrem unteren Rande in allen Stellungen ins Wasser eintaucht. Die Röhren D und C münden in dieser Glocke über Wasser aus; C ist oben durch einen Ring etwas eingeengt und ein

Fig. 46.

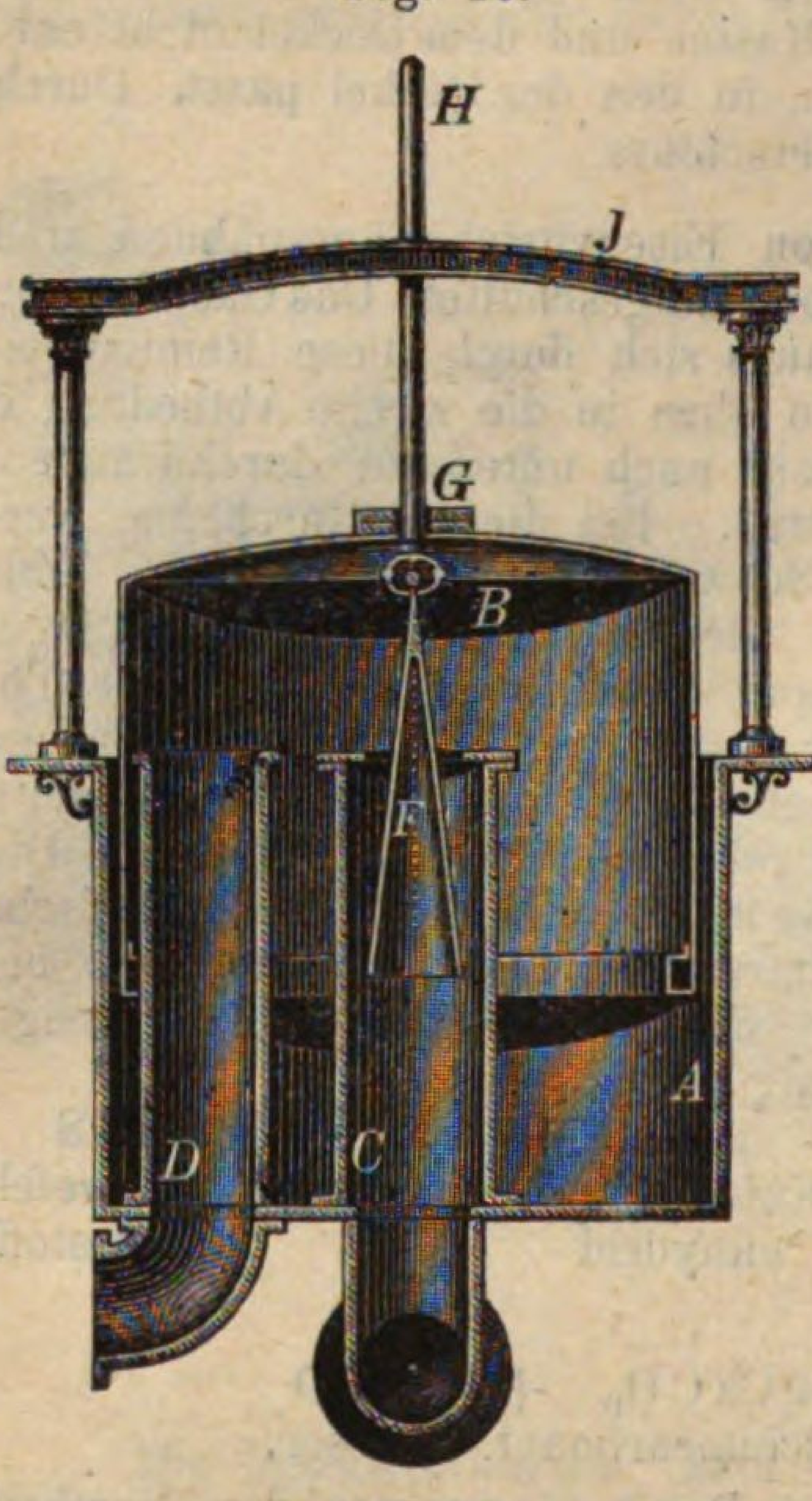
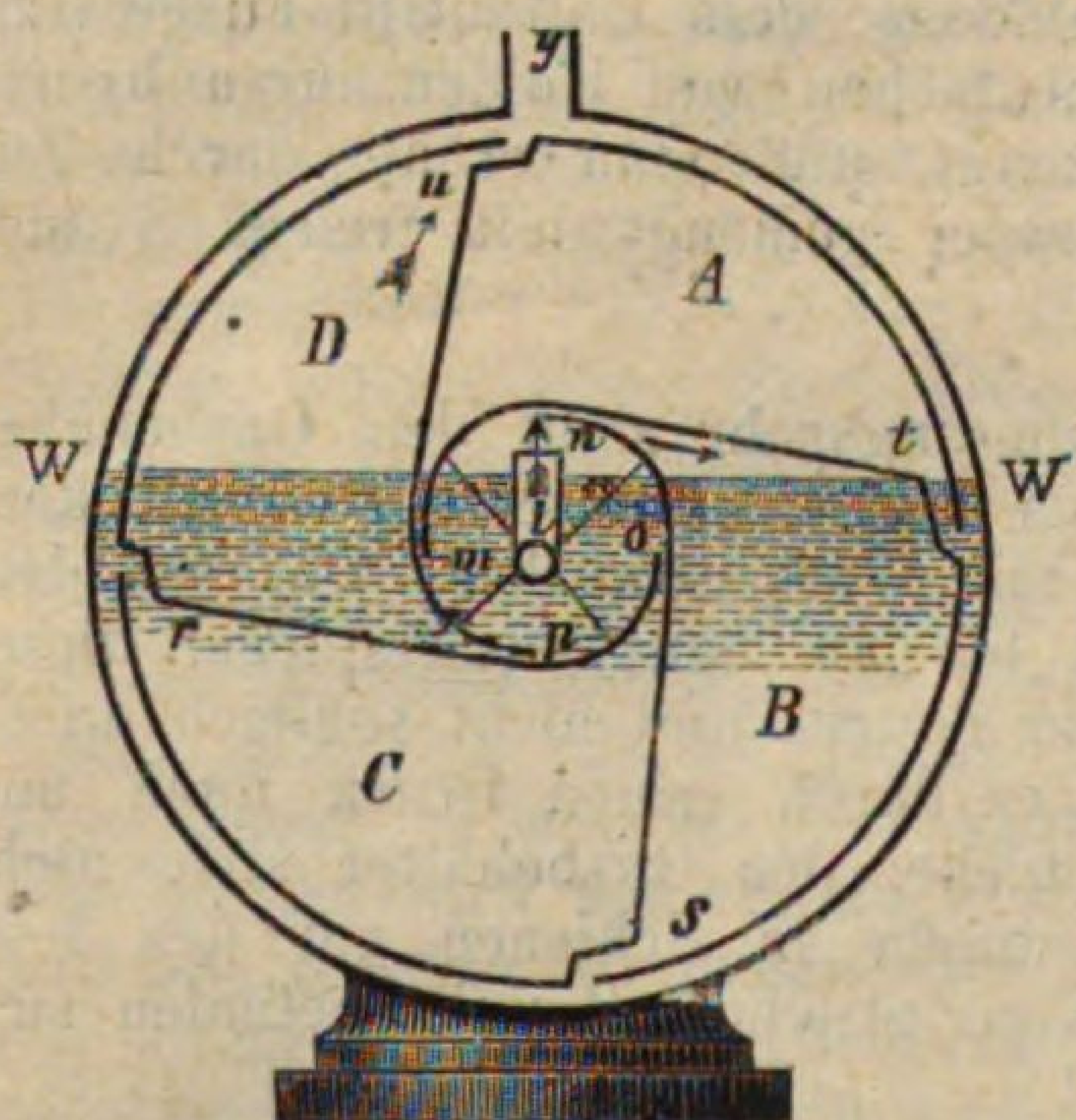



Fig. 47.




hohler Blechkegel F, der in der Mitte der Glocke hängt, wird mit der Glocke emporgehoben bei wachsendem Gasdruck und gesenkt mit abnehmendem Druck. Hierdurch wird der ringförmige Zwischenraum zwischen F und der Oeffnung des Gasableitungsrohres C bei wachsendem Drucke verkleinert, bei abnehmendem Drucke vergrössert, es wird also stets gleichviel Gas durch C abfliessen und die Druckveränderung sich daselbst ausgleichen. Indem man auf die Glocke Bleigewichte G legt, kann man den Zufluss und Abfluss leicht durch bestimmten Druck regeln.

Um die auf einer Gasanstalt producirte, sowie die einem Consumenten gelieferte Gasmenge zu ermitteln, wendet man sogenannte Gasuhren oder Gaszähler an. Fig. 47 mag dazu dienen, uns die Einrichtung dieser höchst sinnreichen Apparate zu erläutern. In einem cylinderförmigen Gefäss, welches bis zur Linie WW mit Wasser gefüllt ist, bewegt sich eine in vier Kammern A, B, C, D getheilte Trommel, welche noch eine cylinderförmige Abtheilung in der Mitte besitzt. Die Kammern A, B, C, D stehen einerseits durch die schlitzförmigen Oeffnungen, t, u, r, s mit dem Raum zwischen der Trommel und dem äussern Gehäuse in Verbindung, andererseits durch die ähnlichen Oeffnungen m, n, o, p mit dem innern Raum. Die Schlitze sind so angebracht, dass sich niemals diejenigen zwei, welche zu einer Kammer gehören, gleichzeitig ausserhalb des Wassers befinden können. Jede Kammer überspannt desshalb nahezu einen Halbkreis von einer Oeffnung bis zur andern. Das Gas strömt durch ein in der Achse des Cylinders angebrachtes Rohr i, welches oben über dem Wasserspiegel mündet, in die innere Abtheilung ein. Die Trommel dreht sich um eine Achse, deren Lager einerseits an der äusseren Trommelwand, andererseits an diesem Eintrittsrohr befestigt ist. Das Gas tritt bei der abgebildeten Stellung der Trommel aus dem Rohr i durch den Schlitz n in die Abtheilung B und bringt vermöge seines Druckes die Trommel in der Richtung von Rechts nach Links zur Drehung, wobei das Wasser durch den Schlitz s ausfliesst. Ist eine Drehung um 90° vollendet, so taucht der Schlitz n in das Wasser und der Schlitz o tritt an die Stelle von n, das Gas tritt durch o in die Abtheilung C u. s. w. Das in der Abtheilung D enthaltene Gas tritt durch den Schlitz u in den Zwischenraum zwischen der Trommel und dem Gehäuse und aus diesem durch das Rohr y aus dem Gasmesser aus. Die Trommeln der neueren Gasuhren weichen insoferne von der angegebenen Einrichtung ab, als ihre Scheidewände eine schräge Stellung zur Achse haben, wodurch ein geringerer Widerstand bei ihrer Bewegung durch das Wassser bewirkt wird.

Die Zählung der durchgegangenen Anzahl Kubikfusse geschieht durch

Zeiger (auf Zifferblättern), welche ihre Bewegung von der Axe der Trommel aus empfangen. An der Axe ist eine unendliche Schraube a (Fig. 48 und 49) angedreht, welche in ein waagerechtes Zahnrad $\alpha$ eingreift und dieses in Umdrehung setzt. Die in der Hülse e aufsteigende Axe dieses Rades erhebt sich bis in die Zählervorrichtung F und bewegt daselbst eine Anzahl Räder mit Uebersetzungen durch Triebe, welche zuletzt die Zeiger tragen. Die Geschwindigkeit dieser Räder ist so geregelt, dass der Zeiger des einen die Einer, des folgenden die Zehner, des dritten die Hunderte, des vierten die Tausende u. s. w. anzeigt. Geben z. B. die Zeiger die Zahlen 4, 3, 2, 6 an, so sind 4,326 Kubikfuss Gas durch den Apparat gegangen.

Die Menge Gas, welche eine Gasuhr registrirt, ist ausser von dem Druck,

Fig. 48.

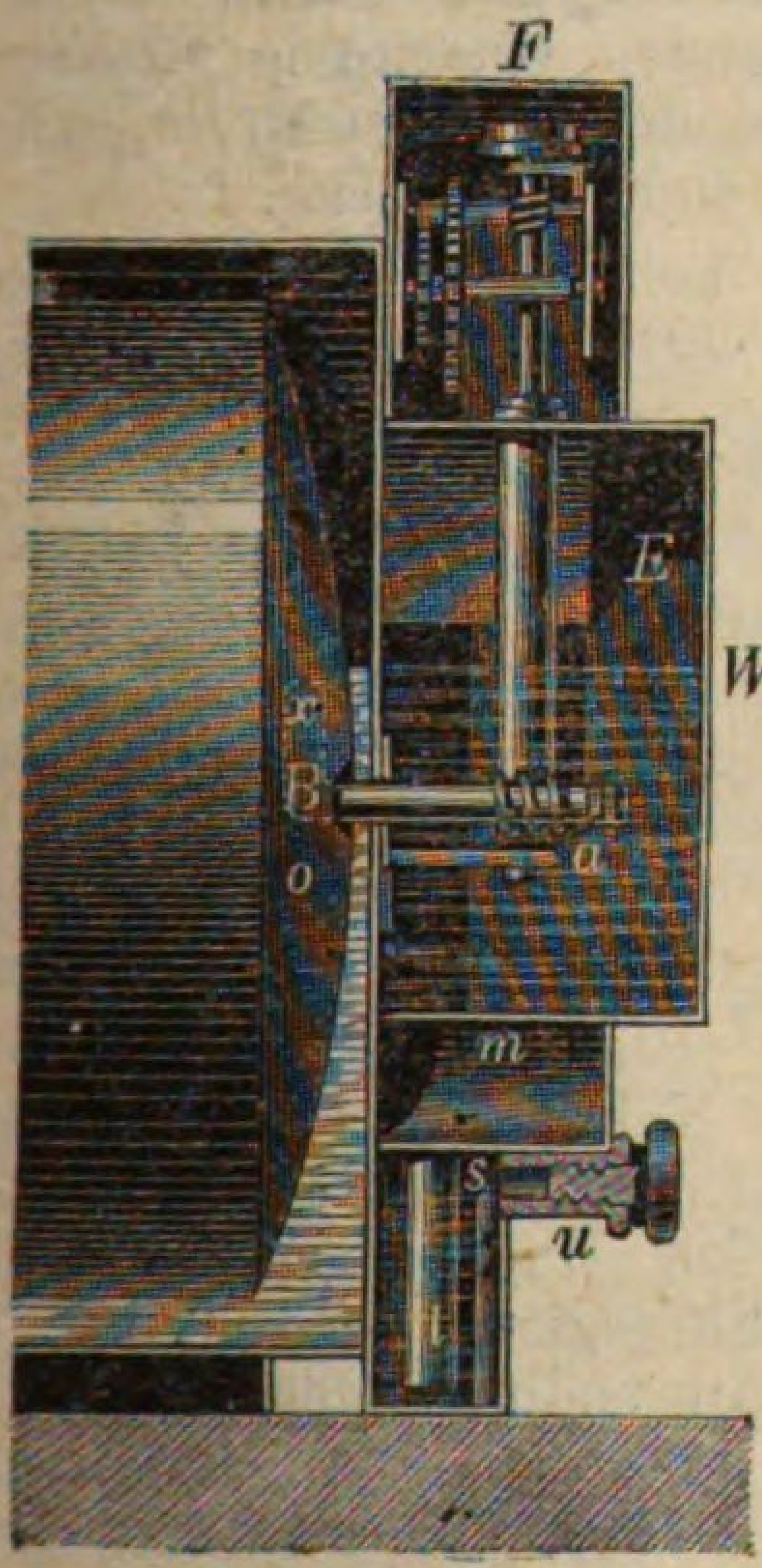
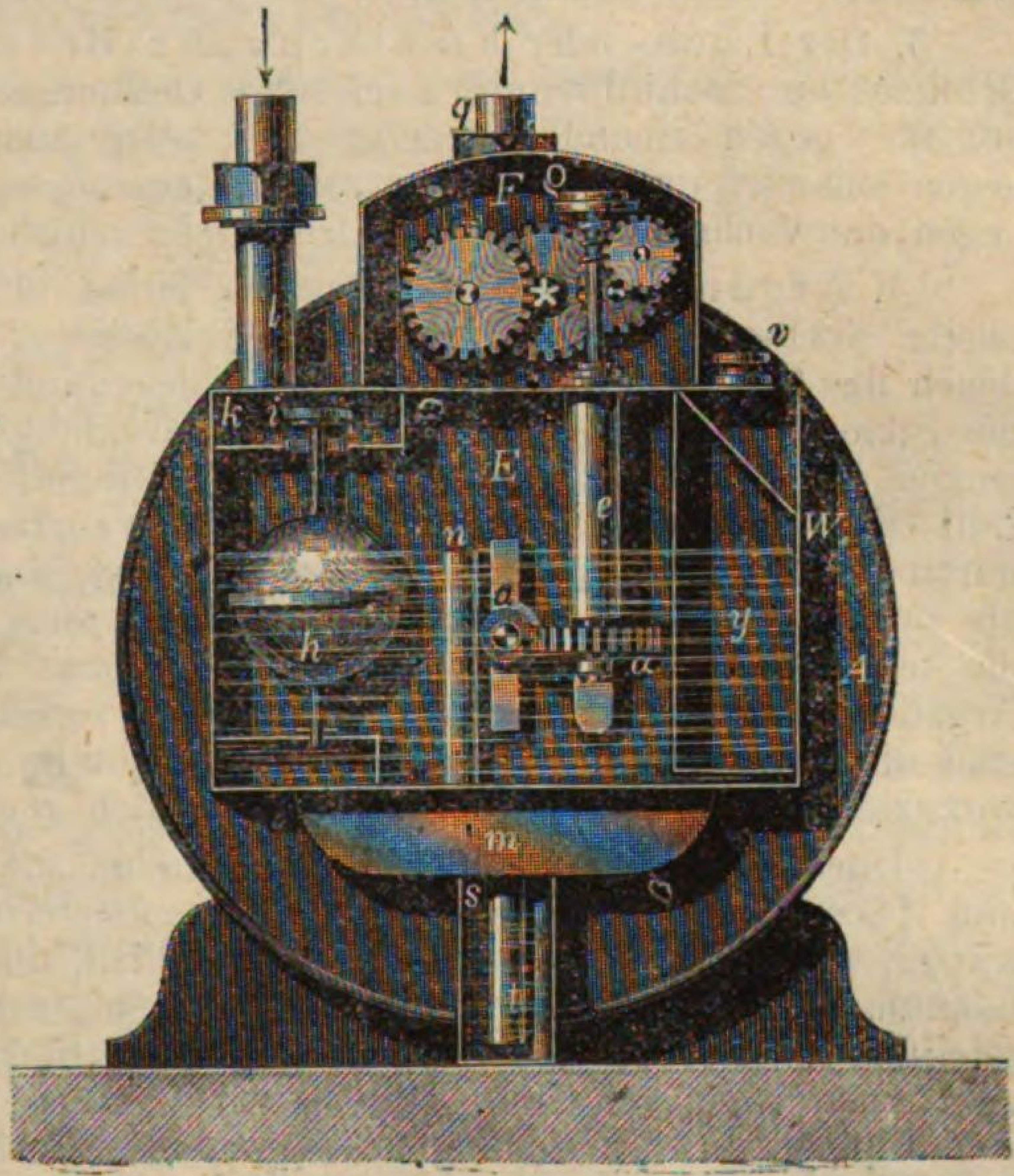



Fig. 49.




unter welchem das Gas durch die Uhr getrieben wird, von dem Wasserstande und der Temperatur abhängig.

Der über dem Wasser stehende Raum der Trommel bildet das Maass für das Gas, was bei einer Umdrehung durch die Uhr geliefert wird und nur wenn der Wasserstand eine bestimmte Höhe hat, auf welche die Uhr geaicht ist, ist der Gang derselben richtig. Zu hoher Wasserstand bringt dem Consumenten Nachtheil, sowie zu niedriger Wasserstand der Gasanstalt Verlust bringt. Eine sinnreich angebrachte Vorrichtung bewirkt, dass wenn sich der Stand des Wassers erheblich über den richtigen Wasserstand erhebt oder unter denselben sinkt, der Abfluss des Gases aus der Gasuhr gehindert wird. Der Einfluss, welchen die Temperatur auf die zu messende Gasmenge ausübt, ist bei Aufstellung der Gasuhr zu beachten. Um das leichte Gefrieren des Wassers während des Winters, welches häufig Störungen bei Anwendung des Gases hervorbringt, zu vermeiden, sucht man die Gasuhren an einem vor Kälte geschützten Orte aufzustellen und so kommt es nicht selten, dass sie in geheizten Räumen aufgestellt werden. Dies ist für den Consumenten von Nachtheil, indem sich das Gas durch die Wärme ausdehnt und für je 3° Mehrwärme 1% mehr Gas gemessen wird. Vortheilhafter ist es, sich gegen das Einfrieren der Gasuhr im

Winter dadurch zu schützen, dass man dieselbe mit einer Mischung von Glycerin und Wasser füllt.

Die an den Enden der Leitungsröhren angebrachten Gasausströmungs-Oeffnungen oder Brenner sind entweder von Eisen, Messing, Porcellan oder Speckstein. Der Effekt der Beleuchtung ist wesentlich bedingt durch die Einrichtung der Brenner. Man kann vier verschiedene Arten der Brenner unterscheiden:

1. Einlochbrenner. Bei denselben strömt das Gas aus einer Oeffnung von kreisförmigem Querschnitt, die Flamme hat die Form einer Kerzenflamme. Für die Lichtentwicklung ist diese Flammenform die unvortheilhafteste (vergl. S. 215), weshalb diese Brenner auch nur selten Anwendung finden.

2. Die Schnitt- oder Fledermaus-Brenner bestehen aus einem hohlen Rohr, dessen kugelige Endfläche mit einem senkrechten Schlitze versehen ist. Dieser Brenner giebt die breiteste, ausgedehnteste Flammenfläche.

3. Der Loch- oder Fischschwanz-Brenner. Derselbe hat statt des Schlitzes der Schnittbrenner zwei runde Oeffnungen, welche unter einem Winkel von 90° gegen einander geneigt sind. Die austretenden Gasströme stossen gegen einander und bilden, wie zwei aufeinanderstossende Wasserstrahlen, eine gegen die Verbindungslinie der Oeffnungen senkrecht stehende Ebene.

4. Argandbrenner. Derselbe bildet einen hohlen Ring, in dessen oberer Schlussplatte ein Kranz feiner Löcher (15—30) eingebohrt ist, aus denen das Gas ausströmt. Diese Löcher liegen indess so nahe aneinander, dass die Flammen sich sogleich über der Ausströmungsöffnung vereinigen und eine einzige röhrenförmige Flamme bilden, zu deren innerer und äusserer Fläche Luft tritt. Bei dem sogenannten Dumasbrenner sind die einzelnen Löcher durch einen ringförmigen Schlitz vertreten, was insofern vortheilhafter ist, als sich der Schlitz bequemer reinigen lässt, auch weniger leicht verstopft, als die feinen Löcher. Zur Hervorbringung eines besseren Luftzuges sind die Argandbrenner stets mit einem Glascylinder versehen. Für Zimmerbeleuchtung sind die Argandbrenner, für Strassenbeleuchtung die Schnitt- und Lochbrenner vorzuziehen, weil letztere weniger empfindlich gegen Luftzug sind, als erstere.

Die Nebenprodukte der Gasfabrikation sind: Koks, Ammoniakwasser und Theer. Die Koks werden als Brennmaterial benutzt. Das Ammoniakwasser, welches gegen 2% Ammoniak enthält, dient zur Darstellung von Ammoniumverbindungen. Der Theer, eine dicke, zähe Flüssigkeit von sehr complicirter und wechselnder Zusammensetzung, findet Anwendung zum Brennen, zum Anstreichen von Holz, um es vor Fäulniss zu bewahren, zur Bereitung von Asphalt, zur Darstellung des Benzols, der Carbolsäure, der Theerfarben, des Paraffins u. s. w.

## d. Kohlenstoff und die Elemente der Stickstoffgruppe.

Der C verbindet sich mit dem N zu einem Körper, der Cyan (κυάνεος, dunkelblau) genannt wird, welcher Name von der schön blauen Farbe der am längsten bekannten Cyanverbindung, des Berlinerblaus, hergenommen ist. Das Cyan ist in allen Eigenschaften mit dem Cl zu vergleichen, verhält sich also wie ein Element.

Das freie Cyan, d. h. ein Molecül-Cyan, $C_2N_2$, verhält sich zum Radical-Cyan CN, welchem man das Zeichen Cy giebt, wie ein Molecül Cl zu einem Atom Cl.

**Cyan:** $C_2N_2 = \left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\} = Cy_2$. C und N verbinden sich nur

bei Gegenwart sehr electropositiver Metalle, z. B. des Kaliums in der Glühhitze, wobei Kaliumcyanid, eine dem Kaliumchlorid in chemischer Hinsicht analoge Verbindung entsteht, in welcher der C zusammen mit dem N die Funktion des Cl hat. Viel leichter als durch direkte Vereinigung von Metall, C und N entsteht das Cyan, wenn die electropositiven Metalle oder gewisse ihrer Verbindungen, z. B. Kaliumcarbonat mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen oder deren (stickstoffhaltiger) Kohle der Glühhitze ausgesetzt werden. Für technische Zwecke wird Potasche, d. h. unreines Kaliumcarbonat, mit stickstoffhaltiger Kohle geschmolzen und das entstandene Kaliumcyanid durch Eintragen von Eisen in Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) verwandelt.

Das Cyan stellt man dar, indem man trockenes Quecksilbercyanid: $HgCy_2$, in einer kleinen Retorte erhitzt, wobei es ähnlich wie das Quecksilberoxyd in seine Bestandtheile zerfällt:

$$HgCy_2 = Hg + 2\,Cy.$$

Man fängt das Cyan über Quecksilber auf.

Das Cyan ist ein farbloses, stechend und der Blausäure ähnlich riechendes Gas, das bei $-18^0$ flüssig und bei $-40^0$ fest wird. Sein V. G. = 26. Es ist brennbar und verbrennt mit violettrother Flamme zu Kohlensäureanhydrid und N. Wasser löst ein 3—5faches Volumen Cyangas auf, aber die Lösung wird bald braun und es bilden sich eigenthümliche organische Verbindungen.

Die Verbindungen der Elemente mit Cyan werden den Chlorverbindungen analag Cyanide genannt. Ihre Bildungsweisen sind denen der Chloride analog. Sie werden entweder durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Oxyde, oder gegenseitigen Austausch löslicher Cyanide mit anderen Metallsalzen erhalten. Die **Metallcyanide** sind bald farblose, bald gefärbte, krystallisirbare oder pulverige Niederschläge, riechen zum Theil nach Cyanwasserstoffsäure, da sie schon durch den kleinen Gehalt an Kohlensäureanhydrid der Luft eine langsame Zerlegung erleiden, halten aber bei Luftabschluss eine hohe Temperatur unverändert aus. Werden sie mit Metalloxyden oder Sulfiden geglüht, so wird ersteren der O unter Bildung von Cyanaten (cyansauren Salzen), letzteren der S unter Bildung von Sulfocyanaten entzogen, daher man einige Cyanmetalle als Reductionsmittel gebraucht. Die Cyanide der Alkalimetalle sind im Wasser sehr löslich, die der schweren Metalle mit Ausnahme des Quecksilbercyanids unlöslich.

Die Cyanide haben wie die Haloide ein grosses Bestreben, Doppelsalze, also Doppelcyanide, hervorzubringen. Trägt man das im Wasser unlösliche Silbercyanid in gelöstes Kaliumcyanid ein, so löst es sich auf unter Bildung des Salzes $KCy\,.\,AgCy$.

**Cyanwasserstoffsäure** oder **Blausäure**: $HCN$ oder $HCy$, wird dargestellt durch Zersetzung von Quecksilbercyanid mit Chlorwasserstoffsäure:

| $2HCl$ | $+$ | $HgCy_2$ | $=$ | $HgCl_2$ | $+$ | $2HCy$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlorwasserstoffsäure. | | Quecksilbercyanid | | Quecksilberchlorid. | | Cyanwasserstoffsäure |

Durch gute Abkühlung erhält man sie als eine farblose Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack der bitteren Mandeln. Ihr V. G. = 0,7, Siedepunkt 27°; bei — 15° erstarrt sie. Sie erleidet nach einiger Zeit eine freiwillige Zersetzung, oft unter Explosion. Sie ist brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser unter Abscheidung von N. Sie löst sich im Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Auch diese Lösungen zersetzen sich und werden mit der Zeit braun, wenn sie nicht etwas einer anderen Säure enthalten.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eines der heftigsten Gifte, sowohl als Gas eingeathmet, als sonst in den Körper gebracht, wirkt sie in kleinster Menge augenblicklich tödtend. Selbst die verdünnte Säure, welche als Arzneimittel dient, ist mit grosser Vorsicht zu behandeln. Als Gegenmittel wird verdünntes Ammoniak innerlich und äusserlich empfohlen.

IV. Erkennung. Der reine Kohlenstoff (Diamant, Graphit) verbrennt sehr schwer in der Löthrohrflamme und giebt dabei eine blaue Flamme. Steinkohle, Braunkohle und organische Körper liefern beim Erhitzen in einem Reagensglase zum Theil als Theer condensirbare flüchtige Zersetzungsprodukte, die einen brenzlichen Geruch besitzen und mit russender Flamme brennen. Mit Kupferoxyd gemischt geben sie alle Kohlensäureanhydrid, das in Kalkwasser eine Trübung erzeugt.

Kohlensäureanhydrid und Carbonate. Kohlensäureanhydrid erkennt man daran, dass es Kalkwasser durch Bildung von Calciumcarbonat trübt. Die löslichen Carbonate geben mit Bariumsalzen einen weissen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag. Alle Carbonate entwickeln mit Säure übergossen unter Aufbrausen Kohlensäureanhydrid.

Cyanwasserstoffsäure und lösliche Cyanide kann man ausser durch den eigenthümlichen Geruch daran erkennen, dass sie nach Zusatz von Kaliumhydroxyd in einer zum Theil oxydirten Eisenvitriollösung und Salzsäure einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau erzeugen. Alle Cyanide geben, wenn man sie mit Natriumhyposulfit in der Reductionsflamme schmilzt, dann in Wasser löst, mit Ferrisalzen eine tiefrothe Färbung.

V. Entdeckung. Der C ist von den ältesten Zeiten her bekannt; von Lavoisier wurde er 1788 zuerst als eigenthümlicher elementarer Stoff und als Bestandtheil des Kohlensäureanhydrids erkannt. Die Verflüchtigung des Diamants im Focus des Brennspiegels wurde schon 1694 von der Florentiner Academie wahrgenommen. — Sumpfgas und Aethylen sind seit den ältesten Zeiten als ein an vielen Orten aus der Erde ausströmendes Gas bekannt, welches brennbar ist; ihre Zusammensetzung wurde aber erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts ermittelt. Die Thatsache, dass sich aus Holz und Steinkohlen durch trockene Destillation ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas erhalten lasse, war schon lange bekannt, als im Jahre 1786 Lord Dundonald die ersten Versuche machte, dieselbe practisch zu verwerthen. Der

eigentliche Erfinder der Gasbeleuchtung ist aber Murdoch, welcher 1792 sein Wohnhaus und bald darauf eine Fabrik mit aus Steinkohlen erhaltenem Gas beleuchtete. 1814 wurde das Leuchtgas in London bereits zur Strassenbeleuchtung angewandt, 1815 kam die Gasbeleuchtung nach Paris, 1826 nach Berlin und Hannover. 1849 gelang es Pettenkofer, auch aus Holz ein vorzügliches Leuchtgas herzustellen. — Das Kohlensäureanhydrid wurde zuerst von Black 1757 genauer untersucht und fixe Luft genannt; seine Zusammensetzung aber wurde erst von Lavoisier festgestellt. — Das Cyan wurde 1815 von Gay Lussac, die Cyanwassertoffsäure 1782 von Scheele entdeckt.

## Silicium (Kiesel). Si.

A. G. = 28; V. G. = 2,49

I. Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen, doch findet es sich in der Natur nirgends im elementaren Zustande, sondern stets in Verbindung mit O als Kieselsäureanhydrid oder mit O und Metallen als kieselsaure Salze. Diese Verbindungen sind in so gewaltigen Massen vertreten, dass sie an manchen Theilen unseres Planeten auschliesslich, an anderen theilweise die Erdkruste zusammensetzen. Auch im Pflanzen- und Thierorganismus ist es in geringerer Menge enthalten.

II. Darstellung und Eigenschaften. Das Si hat für sich sowohl als auch in Verbindung grosse Aehnlichkeit mit B und C.

Es giebt verschiedene Methoden um das Si aus seinen Verbindungen abzuscheiden und man erhält es wie das B je nach der Darstellungsweise mit verschiedenen Eigenschaften begabt.

1. Durch Glühen von Natriumsiliciumfluorid mit Natrium entsteht Si und Natriumfluorid; die Masse wird mit Wasser behandelt, wobei durch Auflösung des letzteren Salzes das Si zurückbleibt.

| $Na_2SiFl_6$ | + | $4Na$ | = | $6NaFl$ | + | $Si$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Natriumsiliciumfluorid. | | Natrium. | | Natriumfluorid. | | Silicium. |

Das so dargestellte Si ist ein amorphes, glanzloses, braunes Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft leicht entzündet und unvollständig (die gebildete Oxydschicht verhindert die vollständige Oxydation) zu Kieselsäureanhydrid verbrennt.

2. Man schmilzt ein inniges Gemenge von Natriumsiliciumfluorid, Natrium und Zink; es entsteht Silicium, das sich im Zink auflöst, und beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Das Zink wird dann durch Salzsäure oder besser Salpetersäure entfernt. Das so erhaltene Si bildet schwarze, glänzende Octaëder oder Blättchen, welche spröde und so hart sind, dass sie Glas schneiden. Ihr V. G. ist 2,49. Das krystallisirte Si lässt sich in der Luft und im O glühen ohne zu verbrennen oder eine Veränderung zu erleiden. Sowohl das amorphe als das krystallisirte Si sind in sehr hoher Temperatur schmelzbar, werden von Säuren nicht angegriffen, aber von Kalium- und Natriumhydroxydlösung unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

III. Verbindungen. Das Si verbindet sich mit H, Cl, Br, Fl, O, S und einigen Metallen.

## a. Silicium und Wasserstoff.

Man kennt nur eine Verbindung des Si mit H, den **Siliciumwasserstoff**: $SiH_4$. Diese Verbindung entwickelt sich, wenn man ein Stückchen Siliciummagnesium in ein Glas mit Chlorwasserstoffsäure wirft:

| $Mg_2Si$ | + | $4HCl$ | = | $2MgCl_2$ | + | $SiH_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Siliciummagnesium | | Chlorwasserstoffsäure | | Magnesiumchlorid | | Siliciumwasserstoff. |

Will man das Gas auffangen, so bringt man das Siliciummagnesium in eine gewöhnliche Gasentwicklungsflasche, füllt diese nebst dem ableitenden Rohr mit Wasser und taucht sie ganz unter Wasser. Giesst man dann durch das Trichterrohr concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, so tritt lebhafte Entwicklung von Gas ein, das man unter Wasser auffangen kann.

Man erhält den Siliciumwasserstoff immer mit H gemengt und er zeigt in diesem Zustande folgende Eigenschaften. Im Wasser ist er unlöslich; an die Luft strömen gelassen, verbrennt er hell leuchtend zu Wasser und Kieselsäureanhydrid, das, wenn das Gas aus Wasser blasenweise austritt, gerade solche Ringe bildet, wie das bei Verbrennung von Phosphorwasserstoff auftretende Phosphorsäureanhydrid. Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt es in H und braunes amorphes Si.

## b. Silicium und die Elemente der Chlorgruppe.

**Siliciumchlorid** oder **Chlorsilicium**: $SiCl_4$, wird wie das Borchlorid dargestellt, indem man einen trocknen Chlorstrom über ein rothglühendes Gemenge von Kieselsäureanhydrid und Kohle leitet.

| $SiO_2$ | + | $C$ | + | $4Cl$ | = | $CO_2$ | + | $SiCl_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kieselsäure-anhydrid | | Kohlenstoff | | Chlor | | Kohlensäure-anhydrid | | Siliciumchlorid. |

Das Siliciumchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 59° siedet und das V. G. 1,52 hat. Mit Wasser setzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure um:

| $SiCl_4$ | + | $4H_2O$ | = | $H_4SiO_4$ | + | $4HCl$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Siliciumchlorid | | Wasser | | Kieselsäure | | Chlorwasserstoffsäure. |

Erhitzt man Si in einem Strom trockner Chlorwasserstoffsäure nicht ganz bis zum Glühen, so erhält man eine Verbindung, die ausser Cl noch H enthält, das **Siliciumchloroform**: $SiHCl_3$.

**Siliciumbromid**: $SiBr_4$ und **Siliciumjodid**: $SiJ_4$, werden gerade wie das Chlorid dargestellt. Ersteres ist ein flüssiger, letzteres ein fester Körper; beide sind durch Wasser zersetzbar.

**Siliciumfluorid** oder **Fluorsilicium**: $SiFl_4$. Diese Verbindung erhält man durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäureanhydrid, oder, was thatsächlich dasselbe ist, durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Calciumfluorid auf Kieselsäureanhydrid.

| $SiO_2$ | + | $4HFl$ | = | $2H_2O$ | + | $SiFl_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kieselsäureanhydrid | | Fluorwasserstoffsäure | | Wasser. | | Siliciumfluorid. |

Das Siliciumfluorid entweicht und muss über Quecksilber aufgefangen werden. Es ist ein farbloses Gas, das an der feuchten Luft sogleich dicke weisse Nebel bildet und von Alkohol lebhaft absorbirt wird. Durch Wasser wird es in Kieselsäure und eine andere Säure, die sogenannte **Kieselfluorwasserstoffsäure**: $H_2SiFl_6$ oder $2HFl + SiFl_4$, zersetzt.

| $3SiFl_4$ | + | $4H_2O$ | = | $H_4SiO_4$ | = | $2H_2SiFl_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Siliciumfluorid | | Wasser | | Kieselsäure. | | Kieselfluorwassertoffsäure. |

Bei Darstellung der in Rede stehenden Säure darf man das Siliciumfluorgas nicht direkt in Wasser leiten, indem sonst das Glasrohr durch die sich ausscheidende Kieselsäure verstopft würde; man bringt deshalb unter das Absorptionswasser etwas Quecksilber und lässt unter diesem das Glasrohr münden.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man als farblose, saure wässrige Lösung, die Glas angreift, aber viel weniger stark als Flusssäure. Man kann sie nicht anders als in Lösung erhalten; denn dampft man diese ab, so nimmt sie aus dem Glasgefäss Kieselsäureanhydrid auf und es verflüchtigt sich, indem sich obige Gleichung umkehrt, Siliciumfluorid und Wasser. In einem Platingefäss verdampft zerfällt sie in Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff. Bei der Einwirkung auf Basen bildet sie durch doppelte Zersetzung Doppelfluoride, z. B.:

$$\left\{\begin{matrix} 2\,HFl \\ SiFl_4 \end{matrix}\right\} + 2\,KOH = \left\{\begin{matrix} 2\,KFl \\ SiFl_4 \end{matrix}\right\} = 2\,H_2O$$

Kieselfluorwasserstoffsäure — Kaliumhydroxyd — Kaliumsiliciumfluorid — Wasser.

Die Doppelfluoride sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar. Kaliumsiliciumfluorid und Bariumsiliciumfluorid sind unlöslich, und dient deshalb die Kieselfluorwasserstoffsäure dazu, Kalium und Barium in ihren Verbindungen nachzuweisen.

## c Silicium und die Elemente der Sauerstoffgruppe.

### α) Silicium und Sauerstoff.

An sauerstoffhaltigen Verbindungen des Si kennt man das Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid: $Si\,O_2$, die Kieselsäure: $H_4\,Si\,O_4$ und das Siliciumhydroxyd: $H_2\,Si_2\,O_5$.

#### 1. Kieselsäureanhydrid, Kieselsäure und ihre Salze.

**Kieselsäureanhydrid**: $Si\,O_2$, im gewöhnlichen Leben Kiesel oder Kieselerde genannt, kommt krystallisirt und amorph vor.

Das krystallisirte Kieselsäureanhydrid ist das unter dem Namen Quarz bekannte Mineral. Seine Krystalle gehören dem hexagonalen System an, sind sehr hart, farblos oder mannigfach gefärbt und haben ein V. G. = 2,6. Der Quarz tritt in sehr vielfachen Abänderungen auf (z. B. Bergkrystall, Citrin, Amethyst, Chalcedon, Feuerstein), bildet in losen Körnern (Quarzsand) an vielen Punkten die obere Bedeckung der festen Erdmasse, gleichwie den Boden des Meeres, der Seen und Flüsse, oder in Körnern, welche durch ein Bindemittel vereinigt sind (Sandstein), ganze Gebirge und unterirdische Schichten. Er ist unschmelzbar für die gewöhnlichen Feuerungen, nur im Knallgasgebläse schmelzen kleine Mengen, verwandeln sich aber dadurch in amorphes Kieselsäureanhydrid, ein durchsichtiges Glas. Dieser Uebergang erfolgt jedoch schon vor dem Schmelzen in starker Hitze, wenigstens theilweise. Er ist unauflöslich in Wasser und in Säuren (mit Ausnahme von Fluorwasserstoffsäure) sowie in den Lösungen der Alkalihydroxyde.

Amorphes Kieselsäureanhydrid kommt ebenfalls, wiewohl nicht so häufig, in der Natur vor und heisst Opal. Es bildet glasige oder harzähnliche Massen von muschligem Bruch, geringer Härte, und einem V. G. = 2,2. Künstlich erhält man es rein, wenn man eine Lösung von Natriumsilicat mit Salzsäure zersetzt, die herausgefällte Kieselsäure wäscht, trocknet und glüht Es ist dann ein weisses, rauh anzufühlendes, geschmackloses Pulver. Das

amorphe Kieselsäureanhydrid ist in den Lösungen der Alkalihydroxyde, das fein zertheilte künstlich dargestellte selbst in denen der Alkalicarbonate auflöslich.

Kieselsäureanhydrid wird zur Fabrikation des Glases, Porzellans, Steingutes u. s. w., zur Darstellung von künstlichen Edelsteinen, sowie bei Hüttenprozessen angewendet.

**Kieselsäure.** $H_4SiO_4$. Die normale Kieselsäure konnte noch nicht rein erhalten werden, weil sie beim Trocknen schon Neigung zu theilweiser Anhydridbildung zeigt, also Wasser verliert. In Verbindung mit Wasser erhält man sie als voluminöse, gallertartige Masse, bei der Einwirkung von Wasser auf Kieselfluorid:

$$\underset{\text{Siliciumfluorid.}}{3SiFl_4} + \underset{\text{Wasser.}}{4H_2O} = \underset{\text{Kieselfluorwasserstoff.}}{2H_2SiFl_6} + \underset{\text{Kieselsäure.}}{H_4SiO_4}$$

Man erhält die Kieselsäure ferner durch Zersetzung von Natriumsilicat (Wasserglas) mit Salzsäure. Die Kieselsäure scheidet sich zum Theil als gallertartige Masse aus, zum Theil bleibt sie in Wasser gelöst. Bringt man diese Lösung in ein flaches Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht und lässt dasselbe auf einer grossen Menge von Wasser schwimmen, so geht das bei der Zersetzung des Natriumsilicats gebildete Natriumchlorid und die überschüssig zugesetzte Salzsäure in das äussere Wasser über, während die Kieselsäure vermöge ihrer Eigenschaft als Colloïdsubstanz (siehe S. 25) zurückbleibt. Die so erhaltene klare Lösung kann durch Eindampfen concentrirt werden, bis der Gehalt auf 14% an Kieselsäureanhydrid gestiegen ist. Diese Lösung ist geschmacklos und gelatinirt nach einiger Zeit von selbst.

Die gallertartige Kieselsäure ist die normale Kieselsäure $H_4SiO_4$ in Verbindung mit Wasser. Beim Trocknen an der Luft verliert sie Wasser und die lufttrockene Säure entspricht der Anhydrosäure $H_4Si_3O_8$; wird dieselbe bei $100^{\circ}$ getrocknet, so zerfällt sie in Wasser und die Anhydrosäure $H_2Si_3O_7$, die in der Glühhitze sich wiederum in Wasser und Kieselsäureanhydrid spaltet. Eine dritte Anhydrosäure von der Formel $H_4Si_2O_6$ erhält man durch Zersetzen des Siliciumäthers: $(C_2H_5)'\,4SiO_4$, durch Wasser. Die verschiedenen Anhydrosäuren sind in Wasser ungleich, sämmtlich aber in Wasser schwerer löslich als die gallertartige Kieselsäure, im Uebrigen verhalten sie sich wie diese.

Die natürlichen Mineralien der Species Opal bestehen aus Kieselsäureanhydrid mit 5 bis 13% Wasser und sind wahrscheinlich ähnliche Anhydrosäuren.

Da die Kieselsäure in Wasser löslich ist, so ist sie in vielen Quell- und Brunnenwässern allerdings nur in sehr geringen Mengen enthalten. Dagegen sind manche sogenannte Mineralwässer (z. B. die heissen Springquellen oder Geisir auf Island und Neuseeland) reicher daran. Durch Verdunsten des Wassers schlägt sie sich als amorphes Kieselsäureanhydrid (Kieselsinter) nieder. Manche, vielleicht alle obengenannten Mineralien, sowie viele Versteiner-

ungen (Petrefacten) verdanken ihre Entstehung der Abscheidung der Kieselsäure aus ihrer Lösung in Wasser. Lebende organische Körper nehmen aus dem Wasser und der Erde Kieselsäure in sich auf, besonders ist sie im Pflanzenreiche sehr verbreitet, indem die Asche wohl aller Pflanzen geringe Mengen davon enthält. In erheblicher Menge findet sie sich namentlich in den Halmen der grösseren Gräser abgelagert und verdanken ihr die Halme der Cerealien die Fähigkeit, sich aufrecht zu erhalten, wesshalb sie für den Getreidebau grosse Bedeutung hat. Ferner findet sie sich in grosser Menge bei den Equisetaceen (Schachtelhalmen), deren unfruchtbare Wedel eben desshalb als Putz- und Polirmittel dienen. In den Körpern der höheren Thierklassen kommt die Kieselsäure nur in geringer Menge vor (in den Federn, Haaren etc.), von den Infusorien aber wird sie in ungeheurer Quantität zur Bildung ihrer Panzer benutzt. Das Residuum der Verwesung dieser Thiere ist der Kieselguhr oder die Infusorienerde, welche bis zu 87% Kieselsäureanhydrid enthält.

Die Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure, der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids wegen aber zersetzt sie als solches in der Hitze viele Salze, selbst Salze mit starken Säuren, wie die Sulfate und Phosphate unter Entwicklung der betreffenden Anhydride.

**Silicate oder kieselsaure Salze.** Die Kieselsäure besitzt die Fähigkeit, sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit Basen zu Salzen verbinden zu können. Man unterscheidet Orthosilicate, Metasilicate und Polysilicate.

Die Orthosilicate werden von der normalen Kieselsäure: $H_4SiO_4$ abgeleitet:

$$M'_4SiO_4 \text{ Orthosilicate.}$$

Den Metasilicaten liegt eine für sich noch nicht dargestellte Anhydrosäure, die Metakieselsäure, zu Grunde, welche durch Austritt von 1 Molecül Wasser aus der normalen Kieselsäure entstanden ist: $H_4SiO_4 - H_2O = H_2SiO_3$:

$$M'_2SiO_3 \text{ Metasilicate.}$$

Die Metasilicate sind die zahlreichsten und man bezeichnet sie deshalb kurzweg als Silicate.

Die Polysilicate sind Anhydrosalze, bei denen man bei der Mehrzahl die zugehörige Säure nicht kennt:

$$M'_{4n-2m}Si_nO_{4n-m} \text{ Polysilicate.}$$

Die Polysilicate werden nach der Zahl der darin enthaltenen Siliciumatome Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octo-, Enna-, Deka- u. s. w. Silicate, und diese wieder nach der Anzahl von Wasserstoffatomen, welche in den entsprechenden hypothetischen Anhydrosäuren enthalten sind, Hexadi-, Tetradi-, Disilicate; Oktotri-, Hexatri-, Tetratri-, Ditri-Silicate u. s. w. genannt, z. B.

a) Disilicate.

| $M'_6Si_2O_7$ | $M'_4Si_2O_6$ | $M'_2Si_2O_5$ |
|---|---|---|
| Hexadisilicat. | Tetradisilicat. | Disilicat. |

b) Trisilicate.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $M'_8Si_3O_{10}$ | $M'_6Si_3O_9$ | $M'_4Si_3O_8$ | $M'_2Si_3O_7$ |
| Oktotrisilicat. | Hexatrisilicat. | Tetradisicat. | Ditrisilicat. |

c) Tetrasilicate.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $M'_{10}Si_4O_{13}$ | $M'_8Si_4O_{12}$ | $M'_6Si_4O_{11}$ | $M'_4Si_4O_{10}$ | $M'_2Si_4O_9$ |
| Dakatetrasilicat. | Oktotetrasilicat. | Hexatetrasilicat. | Tetrasilicat. | Ditetrasilicat. |

u. s. w.

Die Silicate kommen in grossen Mengen und sehr verbreitet als Mineralien und als Felsarten in der Natur vor. Künstlich stellt man sie durch Zusammenschmelzen von gepulvertem Quarz mit den Hydroxiden oder Carbonaten dar, wobei im letzteren Falle das Kohlensäureanhydrid ausgetrieben wird. Einige Silicate erhält man als Niederschläge aus Flüssigkeiten durch Wechselzersetzung.

Die Silicate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle sind unlöslich. Sie werden durch stärkere Säuren wie Salzsäure um so leichter zersetzt, je stärker electropositiv die darin enthaltenen Metalle sind, und je weniger Si sie enthalten. Die in Wasser unlöslichen und durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate werden durch Glühen mit den Hydroxiden oder Carbonaten der Metalle der Kalium- und Calciumgruppe oder durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure in den löslichen Zustand übergeführt, welche Operation man das Aufschliessen der Silicate nennt. Die Schmelzbarkeit der Silicate nimmt zu mit dem Gehalt an Metallen, und ab mit einer Zunahme von Si, so dass gewisse siliciumreiche Silicate bei den gewöhnsichen Temperaturgraden unserer Feuerungen als nicht mehr schmelzbar bezeichnet werden müssen.

2. **Siliciumhydroxyd**: $H_2Si_2O_3$. Das Siliciumhydroxyd bildet sich bei der Zersetzung des Siliciumchloroforms durch Wasser. Es bildet ein weisses lockeres Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft leicht entzündet und zu Kieselsäureanhydrid und Wasser verbrennt. Von Lösungen des Kalium- und Natriumhydroxyds wird es unter Wasserstoffentwicklung als Kieselsäure gelöst.

### β) Silicium und Schwefel.

**Siliciumsulfid**: $SiS_2$ entsteht durch directe Vereinigung der Elemente. Es wird durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes Kieselsäureanhydrid dargestellt. Es krystallisirt in weissen Nadeln und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure.

## d. Silicium und die Elemente der Stickstoffgruppe.

**Siliciumstickstoff**. Silicium verbindet sich in hoher Temperatur direct mit dem N der Luft zu einer weissen, nicht schmelzbaren und bei den höchsten Temperaturen an der Luft unveränderlichen Masse. Die Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

IV. Erkennung. Die im Wasser löslichen Silicate werden durch Salzsäure unter Ausscheidung gelatinöser Kieselsäure zersetzt, die, nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockene, sich nicht in Salzsäure löst. Kieselsäureanhydrid und die im Wasser unlös-

lichen und durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate werden nach dem Aufschliessen mit Natriumcarbonat an der Unlöslichkeit des abgeschiedenen Kieselsäureanhydrids in Salzsäure erkannt. Vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz behandelt, werden sie nicht gelöst und man sieht in der sonst klaren Glasperle das Kieselsäureanhydrid als schwammige Masse (Kieselskelett) herumschwimmen.

V. Entdeckung. Silicate waren schon in den ältesten Zeiten bekannt, aber erst 1811 erklärte Smithson die Kieselerde für eine schwache Säure und Berzelius zeigte 1814, dass sich die Kieselerde in bestimmten Verhältnissen mit Basen vereinigt. Das amorphe Si wurde 1823 von Berzelius, das krystallisirte 1856 von Sainte-Claire-Deville entdeckt.

---

# II. Die Metalle.

## § 47. Die Metalle im Allgemeinen.

I. Vorkommen. Die Metalle finden sich in der Natur auf verschiedene Weise; einige kommen gediegen oder regulinisch, d. h im unverbundenen Zustande vor. Hierzu gehören alle diejenigen, welche eine sehr geringe Verwandtschaft zum O besitzen und sich durch atmosphärische Einflüsse nicht verändern, wie Gold, Platin, Silber, Wismuth etc. Viele andere finden sich vererzt, d. h. verbunden mit O, S oder As vor, wie Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn, Antimon etc. Einige dieser Metalle kommen auch als unlösliche Salze, besonders als kohlensaure und kieselsaure Salze vor. Die Leichtmetalle, welche durch eine grosse Affinität zu O ausgezeichnet sind, finden sich in der Natur gleichfalls in der Form von Salzen, besonders im unlöslichen Zustande. Einige derselben kommen aber auch in der Form löslicher Salze vor, und man findet sie alsdann im Meerwasser und in Mineral- und Quellwässern.

II. Gewinnung. Die Gewinnung der Metalle aus ihren Verbindungen ist eine sehr verschiedene. Die Leichtmetalle gewinnt man, wenn das Metall flüchtig ist, durch Reduction des Oxydes mittelst Kohle, oder, wie es bei dem Magnesium und Aluminium der Fall, aus der Chlorverbindung durch Electrolyse oder durch Zersetzung derselben mittelst Natrium. Bei Gewinnung der schweren Metalle ist zu berücksichtigen, dass die eigentlichen Erze mit einer Menge anderer Körper, insbesondere mit den auf der Erde so häufig auftretenden Stoffen, wie Thon, Kieselsäureanhydrid und Calciumcarbonat gemengt sind, und von diesen also die Trennung erfolgen muss.

Die oxydirten Metalle werden in der Regel durch Erhitzen

mit Kohle reducirt; die Schwefelmetalle werden entweder durch Erhitzen an der Luft in Sauerstoffverbindungen übergeführt (Röstarbeit) und dann mittelst Kohle oder einem anderen Reductionsmittel reducirt, oder durch Erhitzen mit anderen Metallen zersetzt (Niederschlagarbeit). So erhält man z. B. Blei 1) durch Erhitzen von Bleicarbonat (Weissbleierz) mit Kohle, 2) indem man Bleisulfid (Bleiglanz) röstet und es dann mit Bleisulfid oder Kohle gemengt schmilzt, oder 3) durch Erhitzen von Bleisulfid mit Eisen.

Die Reduction der oxydirten Metalle kann aber auch aus ihren Lösungen auf nassem Wege durch ein anderes Metall stattfinden. In der Reihe Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Blei, Cadmium, Eisen, Zink, wird ein vorhergehendes Metall im Allgemeinen durch eines der nachfolgenden ausgefällt; so erhält man z. B. aus einer Kupfervitriollösung durch Eisen metallisches Kupfer (Cementkupfer), während das Eisen aufgelöst wird.

III. Eigenschaften. Die Metalle sind undurchsichtig (nur Gold lässt in dünnen Plättchen das Licht mit grüner, Silber dasselbe mit blauer Flamme durchfallen), besitzen meistens eine dunkelweissgraue Farbe (nur Kupfer ist roth, Gold, Calcium und Strontium gelb) und zeigen in fester, zusammenhängender Masse einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz, der besonders auf Krystallflächen und im polirten Zustande wahrzunehmen und eine Folge der Undurchsichtigkeit der Metalle ist.

Alle Metalle, mit Ausnahme von Quecksilber, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisationsfähig, wenn sie auch nicht immer in der Krystallform vorkommen. Gewöhnlich krystallisiren sie regulär, wie Kupfer, Silber, Gold, Eisen, oder hexagonal, wie Wismuth: nur ein einziges, das Zinn, krystallisirt quadratisch.

Das Volumgewicht der Metalle schwankt zwischen 0,59 und 23; das leichteste ist das Lithium, das schwerste das Iridium.

Die Härte der Metalle ist sehr verschieden. Einige, wie Natrium, Blei, Zinn etc. sind so weich, dass sie mit dem Messer geschnitten werden können; andere dagegen wie Kupfer, Platin, Eisen (Gusseisen) sind ziemlich hart, doch erreichen die meisten kaum den 4. Härtegrad (Flusspathhärte).

Die Metalle sind theils geschmeidig, theils spröde. Geschmeidig nennt man solche Metalle, welche unter starkem Druck ihre Form bleibend verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang ihrer Massentheilchen aufgehoben wird, solche mit anderen Worten, welche sich unter dem Hammer oder der Walze zu Platten ausschlagen und strecken, die sich ferner zu Drähten ausziehen lassen. Spröde nennt man dagegen solche Metalle, welche unter Anwendung von Druck und Schlag in Stücke zerspringen, sich pulvern lassen u. dgl. Nur die ersteren Metalle können im isolirten

Zustande verarbeitet werden. Die erwähnten beiden Formen der Geschmeidigkeit nennt man Hämmerbarkeit und Ductilität. Dieselben sind keineswegs immer in einem Metalle in gleichem Grade vereinigt; denn Blei z. B. kann zu ausserordentlich feinen Platten ausgeschlagen werden (Bleifolie), während es nur wenig ductil ist, und umgekehrt kann Eisen zu sehr dünnen Drähten ausgezogen werden, ist aber nur wenig hämmerbar. In folgender Tabelle ist eine gewisse Anzahl von Metallen der Reihe nach nach ihrer grössten Hämmerbarkeit (I.) und nach ihrer grössten Ductilität (II.) zusammengestellt:

| I. | II. |
|---|---|
| 1) Gold, | 1) Gold, |
| 2) Silber, | 2) Silber, |
| 3) Kupfer, | 3) Platin, |
| 4) Zinn, | 4) Eisen, |
| 5) Platin, | 5) Nickel, |
| 6) Blei, | 6) Kupfer, |
| 7) Zink, | 7) Zink, |
| 8) Eisen, | 8) Zinn, |
| 9) Nickel, | 9) Blei. |

Gewöhnlich werden die Metalle, wenn man sie in Platten ausschlägt oder in Draht auszieht, in einem gewissen Momente spröde; man nennt sie dann federhart. Diese Härtung ist stets von einem Freiwerden von Wärme begleitet; erhitzt man die gehärteten Metalle und giebt ihnen hierdurch die Wärme zurück, die sie verloren haben, so erhalten sie ihre ursprüngliche Biegsamkeit wieder; diese letztere Operation nennt man das Anlassen (Ausglühen).

Die Festigkeit der Metalle, d. h. die Eigenschaft derselben, einer grossen Belastung Widerstand zu leisten, ohne zu zerreissen, ist sehr verschieden. So zerreisst z. B. ein Bleidraht von zwei Millimeter Dicke schon bei einer Belastung von 12 Kilogrammen, während ein entsprechender Kupferdraht bei 137 und ein Eisendraht erst bei 250 Kilogrammen Belastung zerreisst. Die Festigkeit ist indessen für dasselbe Metall, je nach der Reinheit oder der Bearbeitung desselben bedeutend verschieden; je reiner dasselbe ist, desto grösser ist seine Festigkeit.

Die Metalle sind im Allgemeinen gute Wärme- und Electricitätsleiter, jedoch ist der Grad der Leitungsfähigkeit bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden. Wird die Wärmeleitungsfähigkeit des Silbers = 100 gesetzt, so ist die von

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kupfer . . . | 73,6 | Blei . . . . | 8,5 |
| Gold . . . | 53,2 | Platin . . . | 8,4 |
| Zinn . . . | 14,5 | Wismuth . . . | 1,8 |
| Eisen . . . | 11,9 | | |

Die Leitungsfähigkeit der Metalle für die Electricität nimmt in derselben Ordnung ab und zu, wie für die Wärme.

Alle Metalle lassen sich durch Wärme in den flüssigen Aggregatzustand überführen, d. h. alle Metalle sind schmelzbar. Die zur Schmelzung erforderliche Temperatur, der Schmelzpunkt, ist bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden. So schmilzt

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kalium | bei | 62° | Aluminium | bei | 700° |
| Natrium | „ | 96° | Silber | „ | 1022° |
| Zinn | „ | 228° | Kupfer | „ | 1090° |
| Wismuth | „ | 264° | Gold | „ | 1120° |
| Blei | „ | 335° | Gusseisen | „ | 1600° |
| Kadmium | „ | 315° | Schmiedeeisen | „ | 2000° |
| Zink | „ | 360° | Platin | „ | 2534° |

Die meisten Metalle können bei den höchsten Temperaturen verflüchtigt werden; Metalle, welche sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verflüchtigen, wie das Quecksilber, das Zink u. s. w., nennt man flüchtig oder destillirbar. Zu den feuerbeständigen Metallen gehören Gold, Kupfer, Nickel.

Es gibt vier Metalle, die deutlich magnetisch sind; es sind dies: Eisen, Nickel, Kobalt und Aluminium.

In trockener Luft bleiben die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur im Allgemeinen unverändert, an feuchter Luft aber oxydiren sie sich (Anlaufen, Rosten) mit Ausnahme der sogenannten edlen Metalle, wie Gold, Silber, Platin etc.

Gegen das Wasser verhalten sich die Metalle sehr verschieden, während einige derselben das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, sich oxydiren und H frei machen, findet dies bei anderen nur in der Siedehitze und bei noch anderen erst in der Rothglühhitze statt. Einige Metalle zersetzen das Wasser unter keiner Bedingung.

Keines der Metalle ist in Wasser löslich; die Metalle als solche sind überhaupt nicht löslich; sie sind in Säuren löslich, heisst, sie verbinden sich mit den Säureradicalen zu einem in Wasser löslichen Salz (vgl. S. 15).

IV. Verbindungen. Die Metalle besitzen im Allgemeinen starke Affinitäten zu den Nichtmetallen. Mit den Nichtmetallen der Chlor- und Sauerstoffgruppe verbinden sich alle, mit H und den Nichtmetallen der Stickstoff-, Bor- und Kohlenstoffgruppe dagegen nur wenige Metalle.

Die Metalle vermögen sich auch unter sich chemisch zu verbinden, doch äussern sie im Allgemeinen zu einander nur geringe Affinität und geben meist wenig charakterisirte Verbindungen.

Die Metalle können in der Regel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden und bilden sich dabei häufig neue metallische Körper, welche Metallgemische oder Gemische von chemischen Metallverbindungen mit Metallen sind und Legirungen genannt werden. Bildet Quecksilber einen Bestandtheil einer Legirung, so nennt man dieselbe Amalgam.

Die Legirungen besitzen im Allgemeinen die mittleren Eigenschaften der Metalle, aus welchen sie zusammengesetzt sind. Ihre Farbe ist verschieden, je nach dem Verhältniss der Mischungsbestandtheile, ihre Härte meist weit grösser, als die der einzelnen Metalle, ihr Schmelzpunkt niedriger, als man es nach dem Schmelzpunkt der einzelnen Metalle erwarten sollte, zuweilen sogar niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden in der Legirung enthaltenen Metalls. So schmilzt Zinn bei 228°, Blei bei 335° und Wismuth bei 264°, während eine Legirung von 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth schon bei 94° schmilzt. Das V. G. ist gewöhnlich grösser als das mittlere V. G. der Rechnung nach sein sollte, jedoch ist auch zuweilen das Umgekehrte der Fall: so ist das V. G. einer Legirung von Kupfer mit Zink, von Blei mit Wismuth, von Silber mit Zink grösser, das einer Legirung von Silber mit Kupfer, von Zinn mit Blei kleiner als die mittlere Dichte der Metalle, woraus sie bestehen, so dass man aus dem V. G. einer Legirung keinen sicheren Schluss auf die relativen Mengen der verbundenen Metalle ziehen kann.

Wir werden bei den einzelnen Metallen vorzugsweise nur die Verbindungen mit O und S und die wichtigeren Salze und Legirungen berücksichtigen.

## A. Leichte Metalle.

### § 48. Kaliumgruppe oder Gruppe der Alkalimetalle.

(Einwerthige Metalle.)

Die Hydroxyde des Natriums und Kaliums bezeichnet man seit langer Zeit als Alkalien und daher nennt man diese und die ihnen ähnlichen Metalle Rubidium, Caesium und Lithium die Alkalimetalle. Ihre Hydroxyde unterscheidet man als fixe Alkalien von dem Hydroxyd des zusammengesetzten Radicals Ammonium $H_4N$ (siehe Seite 149), welches mit ihnen in chemischer Hinsicht eine sehr grosse Aehnlichkeit besitzt und welches als flüchtiges Alkali bekannt ist.

Die Alkalimetalle sind leichter als Wasser (mit Ausnahme des Rubidiums), haben eine grosse Neigung, sich mit O zu verbinden, zersetzen Wasser schon in der Kälte und bilden Hydroxyde, welche sehr löslich in Wasser sind, sich bei hoher Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen und die kräftigsten Basen sind. Ihre Carbonate und ebenso die meisten anderen Salze sind in Wasser löslich.

### Natrium. Na.

A. G. = 23. V. G. = 0,97.

I. Vorkommen. Das Natrium findet sich vielfach verbreitet in allen drei Naturreichen, jedoch niemals gediegen, sondern nur in Verbindungen. Als Chlorid findet es sich in fast allen Mineral-

wässern, im Meerwasser und in mächtigen Ablagerungen (Steinsalz), ferner ist es als Silicat ein Bestandtheil vieler Mineralien.

II. Gewinnung. Das Natrium wird durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von Natriumcarbonat und Kohle erhalten:

$$\underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kohle}}{2C} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO} + \underset{\text{Natrium.}}{2Na}$$

Das Gemenge wird in starken schmiedeeisernen Flaschen allmählig bis zum Weissglühen erhitzt und der dabei entweichende Natriumdampf in einer abgekühlten Vorlage unter Steinöl aufgefangen und dadurch zu Metall verdichtet, während das Kohlenoxydgas entweicht.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Natrium ist ein stark metallisch glänzendes silberweisses Metall; es ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, knetbar und wie Seife zu schneiden, schmilzt bei 96° zu einer quecksilberähnlichen Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei hoher Temperatur. Es hat eine ausserordentlich grosse Neigung, sich mit O zu verbinden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit gelber Flamme. Es läuft an der Luft schnell grau an, indem es das Wasser derselben unter Bildung von H und Natriumhydroxyd ($Na + H_2O = NaOH + H$) zersetzt. Derselbe Vorgang findet statt, wenn man Natrium auf Wasser wirft. Durch die während der Reaction frei werdende Wärme wird das Natrium so heiss, dass es schmilzt und als geschmolzener Tropfen auf der Oberfläche des Wassers, fortwährend kleiner werdend, hin und herschwimmt, während der entbindende H entweicht. Wenn man die Rotation und dadurch die schnelle Abkühlung der Natriumkugel verhindert, indem man das Wasser durch Gummi- oder Stärkekleister dickflüssig macht oder auf die Oberfläche des Wassers ein Blatt ungeleimtes Papier bringt und auf dieses Natrium legt, so entzündet sich der H und verbrennt mit von gasförmigen Natrium gelb gefärbter Flamme. Die Flüssigkeit hat nun basische Reaction.

Wegen der grossen Oxydirbarkeit des Natriums muss dasselbe in Steinöl, einer Verbindung von C und H, welche durch das Natrium nicht verändert wird, aufbewahrt werden. Aber auch hierin verliert das Natrium nach längerer Zeit seine metallglänzende Oberfläche, indem O aus der Luft aufgenommen wird; nur in zugeschmolzenen Röhren lässt es sich beliebig lange unverändert erhalten. Natrium entzieht den meisten Oxyden bei höherer Temperatur den O und wird deshalb als Reductionsmittel benützt.

IV. Verbindungen. Das Natrium verbindet sich mit fast allen Nichtmetallen, meistens direkt und mit Feuererscheinung. Mit vielen Metallen legirt es sich.

### a. Oxyde.

Man kennt folgende Oxyde des Natriums:

das Natriumoxyd $Na_2O$ und das Natriumhydroxyd $NaOH$;
das Natriumdioxyd $Na_2O_2$.

Das letztere Oxyd entsteht bei der Verbrennung von Natrium in trockenem O. Es ist ein gelber Körper, welcher in Berührung mit Wasser sich unter Sauerstoffentwicklung in Natriumhydroxyd umsetzt.

**Natriumoxyd**: $Na_2O$ und **Natriumhydroxyd**: $NaOH$. Das Natriumoxyd oder Natron bildet sich durch Oxydation des Natriums in vollkommen trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur und ist ein weisses Pulver, welches sich mit Wasser unter starker Erhitzung zu Natriumhydroxyd verbindet:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

Natriumhydroxyd oder Aetznatron stellt man dar, indem man eine Lösung von 3 Th. Soda (krystallisirtes Natriumcarbonat) in 15 Th. Wasser in einem blanken eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzt und darauf 1 Th. gebrannten mit 3 Th. Wasser abgelöschten Kalk (Calciumhydroxyd) in kleinen Portionen hinzusetzt:

$$\underset{\text{Natriumcarbonat.}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{CaCO_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd.}}{2NaOH}$$

Erzeugt eine herausgenommene Probe mit Chlorwasserstoffsäure kein Aufbrausen von Kohlensäureanhydrid mehr, so ist das Natriumcarbonat vollständig zersetzt. Darauf bringt man das Gemenge in erwärmte Flaschen, verschliesst diese, um die Aufnahme von Kohlensäureanhydrid zu verhindern, lässt absitzen und zieht mittelst eines Hebers die klare Lösung (verdünnte Natriumlauge) vom Bodensatze in Gläser ab. Will man das Natriumhydroxyd in fester Form erhalten, so erhitzt man die Natriumlauge anfänglich in einem blanken, eisernen Kessel, später in einer Schale aus kupferfreiem Silber und erhält sie so lange in starkem Sieden, bis weisse Nebel entweichen, worauf man die Flüssigkeit auf Platten giesst.

Reines Natriumhydroxyd ist eine weisse Substanz von strahlig krystallinischem Bruch, die in der Hitze leicht schmilzt und in starker Hitze sich als weisser Dampf unzersetzt verflüchtigt. Es zieht, der Luft ausgesetzt, sehr begierig Wasser an, wird feucht und überzieht sich unter Aufnahme von Kohlensäureanhydrid mit einer Schicht von Natriumcarbonat. Im Wasser ist es sehr leicht unter bedeutender Wärmeentwicklung löslich; die wässrige Lösung führt den Namen Natriumlauge oder Natronlauge. Das Natriumhydroxyd ist nächst Kaliumhydroxyd die kräftigste Basis, es fällt die meisten Metalle als Hydroxyde aus den Salzen aus.

Das Natriumhydroxyd wirkt zerstörend auf die meisten organischen Substanzen; es löst die Epidermis der Haut auf, daher ein Tropfen Natriumlauge auf dieser das Gefühl von Schlüpfrigkeit veranlasst, ferners Leder, Haare, Wolle etc. Pflanzenstoffe greift es weniger an und Leinen fast gar nicht, wesshalb man Natriumlauge benutzt, um in gemischten Geweben die Thierfaser (Seide, Wolle) von der Pflanzenfaser (Leinen, Baumwolle) zu unterscheiden. Erstere löst sich in der Lauge auf, letztere bleibt ungelöst zurück. Es zersetzt die Fette unter Seifenbildung und dient daher die Natriumlauge zur Fabrikation der Seifen und zur Reinigung fettiger Leinwand,

Wolle, Baumwolle etc. Ferners dient die Natriumlauge in der Chemie häufig als Auflösungs- und Fällungsmittel.

### b. Sulfide.

Natrium und S bilden eine ganze Reihe von Verbindungen, in welchen auf zwei Atome des Metalls ein bis fünf Atome S enthalten sind. Sie sind in ihren Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen des Kaliums, welche zu Heilzwecken dargestellt werden, durchaus ähnlich (vgl. S. 252).

### c. Salze.

**Natriumchlorid, Chlornatrium** oder **Kochsalz**: NaCl, findet sich im Meerwasser (2,7—3,2 Proc.), in den Salzquellen und in kleiner Menge fast in allen Mineralwässern; es bildet ausserdem noch in der Erde bedeutende Ablagerungen; im letzteren Falle heisst es Steinsalz. Die bedeutendsten Steinsalzlager befinden sich bei Wieliczka in Polen, Berchtesgaden in Bayern, Hall in Württemberg, Stassfurt in Preussen und Cordona in Spanien.

Zuweilen ist das Steinsalz rein, farblos und als solches verwendbar, häufig aber ist es durch Beimengungen von Gyps, Thon, Eisenoxyd u. dgl. verunreinigt und muss vor seiner Benützung durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Auflösung geschieht in dem Salzlager selbst, indem man Höhlungen (Salzkammern) ausarbeitet und Wasser zuleitet, oder man bringt Bohrlöcher in die Lager und füllt diese mit Wasser. In beiden Fällen löst nun das Wasser im Innern der Erde das Salz auf und wird als gesättigte Kochsalzlösung zum Versieden durch Pumpen zu Tage gefördert. In der Bergmannssprache heisst Kochsalzlösung Salzsoole, daher der Name: künstliche Soole.

Fig. 50.

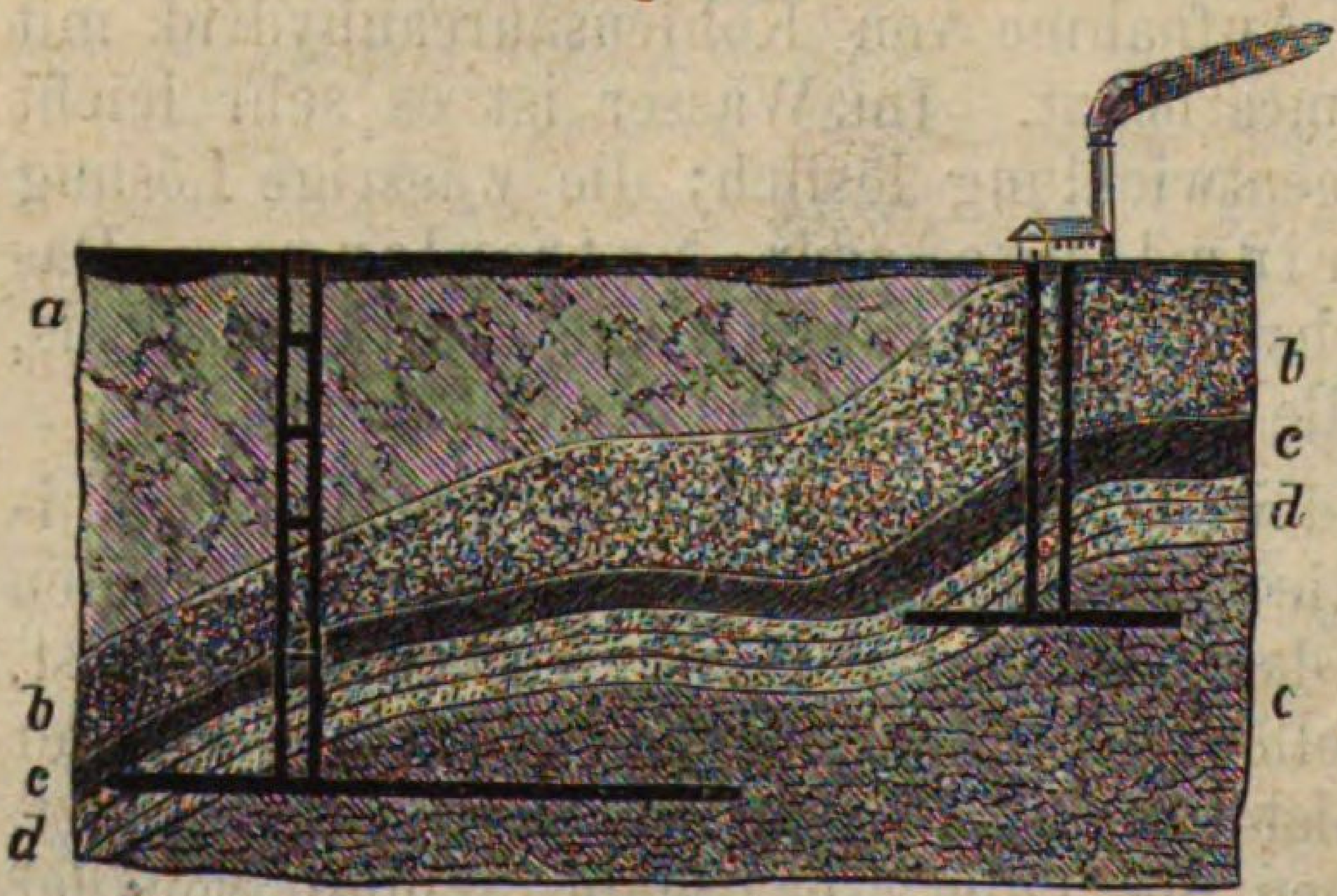
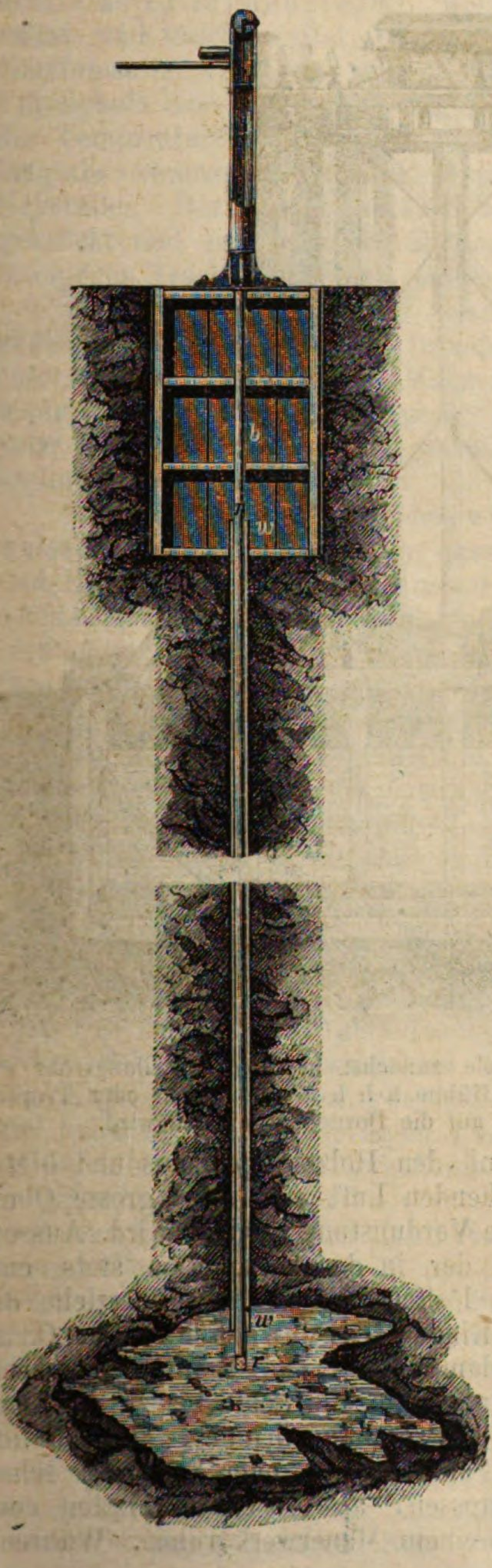



Fig. 50 zeigt uns das durch einen Schacht erschlossene für die deutsche Industrie äusserst werthvolle Steinsalzlager zu Stassfurt. Der Schacht durchsetzt zunächst Buntsandstein a, dann Gyps und Anhydrit b, eine Mergelschicht c, erreicht bei 50 m Tiefe die sogenannten Abraumsalze (Sylvin Carnallit, Kieserit) d, endlich den Salzstock e.—Liegen die Steinsalzlager in grösserer Tiefe, so verdienen Bohrlöcher, Fig. 51, den Vorzug; w ist die Bohrlochswandung, welche das Abbrechen des losen Gesteins verhindert, r das hinein gehängte Kupferrohr; zwischen beiden fällt das im Bohrschachte b zugeführte Wasser für die Soolenerzeugung in das Salzlager, löst hier unter Zurücklassung der Verunreinigungen (Thon, Gyps) das Salz und wird durch den Druck der darauf lastenden Wassersäule im inneren Kupferrohre emporge-

Fig. 51.



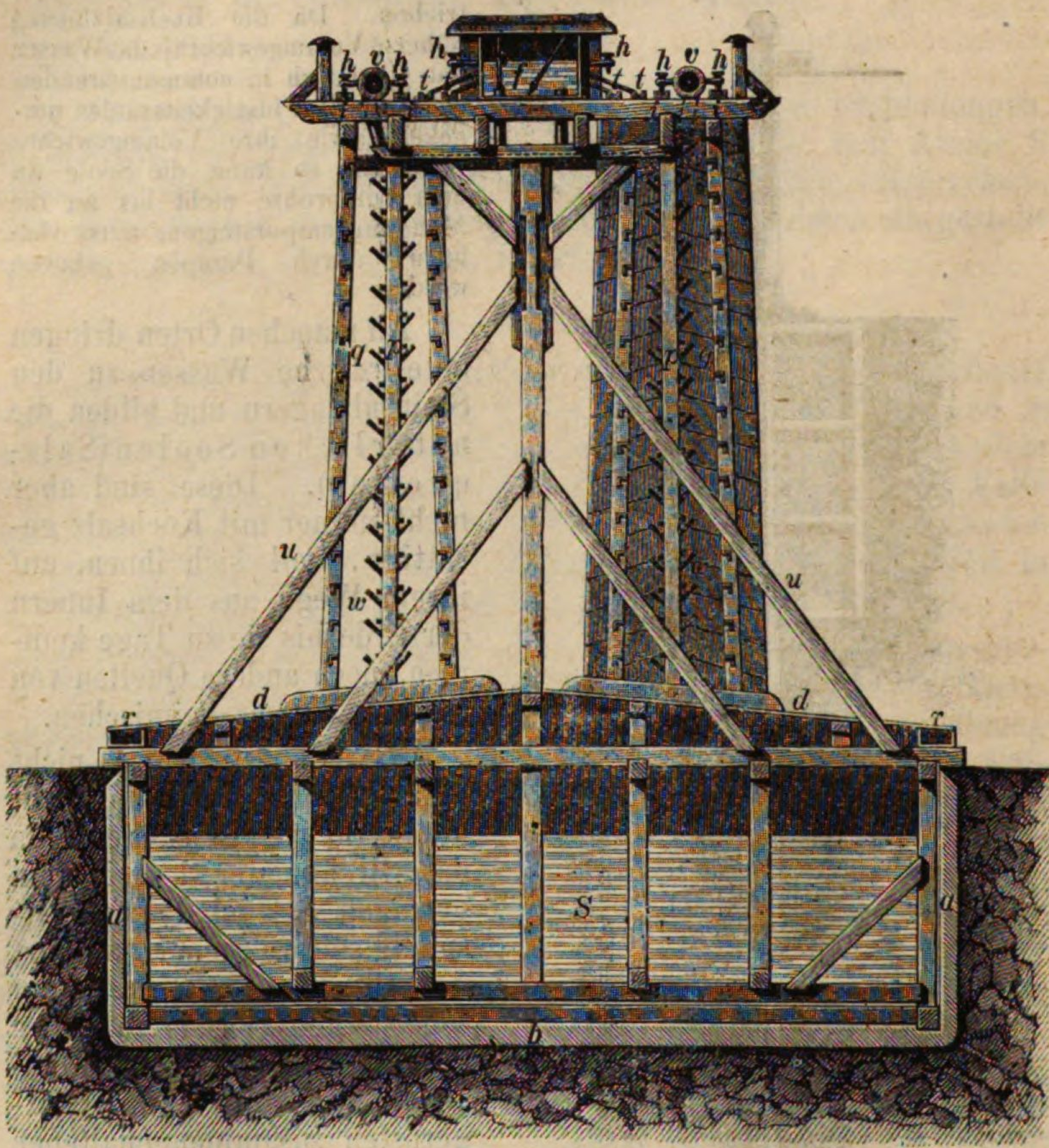
trieben. Da die Kochsalzlösung höheres Volumgewicht als das Wasser hat, und sich in communicirenden Gefässen die Flüssigkeitssäulen umgekehrt wie ihre Volumgewichte verhalten, so kann die Soole an dem Pumprohre nicht bis an die Mündung emporsteigen, muss vielmehr durch Pumpen gehoben werden.

An manchen Orten dringen unterirdische Wasser zu den Steinsalzlagern und bilden die natürlichen Soolen (Salzquellen). Diese sind aber nicht immer mit Kochsalz gesättigt, weil sich ihnen, auf ihrem Wege aus dem Innern der Erde bis sie zu Tage kommen, noch andere Quellen von süssem Wasser beimischen.

Die Concentrirung nicht gesättigter Soole kann nicht durch Feuer geschehen, da das Brennmaterial bei dem geringen Salzgehalt zu kostspielig sein würde. Man führt deshalb diese Concentration in sogenannten Gradirhäusern aus; diese bestehen aus wandartig aufgehäuften, mit Holzgerüsten zusammengehaltenen Bündeln von Dornenreissig, die mit einem Dach bedeckt sind. Durch Pumpwerke und geeignete Röhrenleitungen wird die Soole oben auf die Dornenwand gefördert und tropft über dieselbe nieder.

Fig. 52 zeigt den Querschnitt eines Gradirwerkes; S ist der untere Soolbehälter mit dem Dach d, über welches die herabfallende Soole in die Rinne r fliesst, welche dieselbe in den Soolbehälter führt; w w sind die Dornenwände mit hackenförmigen Knaggen p und Einstemmungen q zum Einlegen der Dornenlatten. f ist der obere

Fig. 52.




Soolbehälter, aus welchem die Soole zunächst in das Vertheilungsrohr v v fliesst, aus welchem sie mittelst der Hähne h h h in die Rinnen oder Tröpfeltröge i i und t t und von hier aus auf die Dornen abgelassen wird.

Die Soole breitet sich auf den Holzzweigen aus und bietet auf diese Weise der durchziehenden Luft eine sehr grosse Oberfläche dar, wodurch eine rasche Verdunstung bewirkt wird. Ausserdem setzt sich an den Dornen der in den Salzquellen stets enthaltene Gyps, weil er schwer löslich ist, ab und überzieht die Zweige mit einer steinartigen Rinde (Dornenstein). Das Gradiren ist demnach ein Abdampfungs- und Reinigungsprozess. Durch wiederholtes Gradiren kann man die Soole bis zu der Concentration von 26 Graden, d. i. Procenten bringen. Gewöhnlich wird aber die Soole in den Salzsiedereien oder Salinen schon mit 16—20% verkocht, in grossen, aus Eisenblechplatten construirten Siedepfannen, die auf einem Mauerwerk ruhen. Während

des Abdampfens setzt sich am Boden der Pfannen eine feste Salzkruste ab (Pfannenstein), welche hauptsächlich aus Natriumsulfat und Calciumsulfat (Gyps) besteht und zur Gewinnung von Natriumsulfat verwendet wird. Sobald sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Salzkruste zeigt, mässigt man das Feuer, lässt die Temperatur auf etwa 80° C. sinken und vermittelt so durch langsam voranschreitende Verdampfung die Bildung grösserer Krystalle. Die ausgeschiedenen Kochsalzkrystalle werden herausgekrückt und nachdem die Mutterlauge abgetröpfelt, auf Hürden in eigenen Trockenstuben, in welche heisse Luft strömt, getrocknet.

Die Mutterlauge enthält ausser Kochsalz die in der Soole vorhandenen leichtlöslichen fremdartigen Salze, z. B. Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid etc. und wird entweder zur Darstellung geringerer Sorten von Kochsalz (Gewerbesalz, Viehsalz, Düngesalz) verwendet oder zu Bädern und zur Darstellung von Brom benutzt.

In den südlichen Gegenden wird das Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen, indem man dasselbe unter Benutzung der Ebbe und Fluth in terassenförmig neben einanderliegende Teiche (Salzgärten) leitet, in welchen das Wasser durch die Sonnenwärme verdunstet und das Salz (Meersalz) zurücklässt. In den nördlichen Gegenden stellt man das Salz aus dem Meerwasser durch Gefrieren desselben dar; da gewöhnliches Wasser früher als Salzwasser gefriert, so erhält man anfänglich Eis, was kaum Spuren von Salz enthält, das zurückgebliebene Wasser ist daher sehr salzhaltig und setzt bei geringerem Abdampfen schnell Kochsalz ab.

Das Kochsalz krystallisirt in weissen Würfeln, die sich häufig so aneinander lagern, dass sie eine treppenförmige hohle Pyramide bilden. Es besitzt einen angenehm salzigen Geschmack und ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem ($^{36}/_{100}$ bei 0°, $^{39}/_{100}$ bei 100°). In Alkohol ist es unlöslich. An der Luft bleibt es trocken, wird aber feucht, wenn es mit anderen zerfliesslichen Salzen (Magnesiumchlorid, Calciumchlorid) verunreinigt ist. Die Krystalle schliessen gewöhnlich etwas Wasser ein, wesshalb sie beim Erhitzen zerspringen (verknistern). Bei Rothgluth schmilzt es und bei noch höherer Temperatur verwandelt es sich in einen weissen Dampf.

Das Kochsalz ist für das Leben der Pflanzen und Thiere von grosser Bedeutung, denn in der Asche jedes organischen Theiles lässt es sich nachweisen. Die Pflanzen empfangen es aus dem Erdboden oder aus der Luft, in welche es durch Verdampfen des Meerwassers gelangt; die Thiere finden es in dem Quellwasser, in dem Fleische und den Pflanzen, durch welche sie sich ernähren. Für den Menschen und die Säugethiere spielt es speciell die Rolle eines Gewürzes. In der That bedingt sein mässiger Genuss Anregung zur Absonderung von Speichel, Magensaft etc. und wird anderseits eine ungesalzene Kost dem Gaumen bis zur Unerträglich-

keit fad und von den Verdauungssäften nicht mehr verarbeitet. Nicht minder wichtig ist es für die Zwecke der Industrie, denn es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung aller Natrium- und Chlorverbindungen, deren zahlreiche Gewerbe in grossen Mengen bedürfen. So dient es zur Darstellung der Soda, der Salzsäure, des Chlors, des Salmiaks u. s. w. Ausserdem benützt man es zur Erzeugung von Kältemischungen, zum Glasiren des Steingutes und des gewöhnlichen Töpfergeschirres, als Flussmittel, sowie als Schutzmittel vor Fäulniss, wenn man Fleisch, Fische, Pflanzen und Butter längere Zeit geniessbar erhalten will.

**Natriumhypochlorit** (unterchlorigsaures Natron): $NaClO$. Dieses Salz stellt man zusammen mit Natriumchlorid auf einem Wege dar, der dem analog ist, den man bei der Darstellung der Javelle'schen Lauge (s. S. 120) einschlägt. Die Lösungen der Gemenge von Natriumhypochlorit und Natriumchlorid (Labaraque'sche Lauge) und Kaliumhypochlorit und Kaliumchlorid (Javelle'sche Lauge) dienen als Fleckenwasser, namentlich zur Entfernung von Obst- und Weinflecken aus weisser Wäsche. Gewöhnlich stellt man sie dar, indem man Chlorkalk mit Wasser auszieht und die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat (Kaliumcarbonat) behandelt; es scheidet sich Calciumcarbonat aus und Natriumhypochlorit bleibt gelöst:

$$\underset{\text{Chlorkalk}}{[Ca(ClO)_2 + CaCl_2]} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{2Na_2CO_3} = \underset{\text{Calciumcarbonat}}{2CaCO_3} + \underset{\text{Natriumhypochlorit}}{2NaClO} + \underset{\text{Natriumchlorid.}}{2NaCl}$$

**Natriumsulfat.** (Schwefelsaures Natron). a. Normales: $Na_2SO_4$, auch Glaubersalz genannt, findet sich in vielen Mineralquellen, im Meerwasser und in Salzsoolen. Es entsteht bei Behandlung irgend einer Natriumverbindung mit Schwefelsäure, wird aber mit Ausnahme als Zwischenprodukt bei der Sodabereitung nicht absichtlich dargestellt, sondern durch Reinigung des natürlichen Salzes und als Nebenprodukt gewonnen. Das Salz krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur als $Na_2SO_4 . 10$ aq. in grossen, wasserhellen, gestreiften, monoklinen Prismen, die kühlend bitter schmecken und, der Luft ausgesetzt, verwittern. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 12 Th., bei 18° 48 Th., bei 33° 322 Th., bei 50° 263 Th. und bei 100° 238 Th. des wasserhaltigen Salzes. Dass die Löslichkeit desselben bis zu einer bestimmten Temperatur (33°) schnell wächst, von da ab aber mit zunehmender Temperatur rasch abnimmt, erklärt sich aus der Thatsache, dass über 33° selbst in wässriger Lösung das wasserhaltige Sulfat ($Na_2SO_4 + 10$ aq.) in wasserfreies ($Na_2SO_4$) übergeht, dass dieser Uebergang allmählig geschieht und dass das wasserfreie Salz bei weitem weniger löslich ist als das wasserhaltige. Eine bei 33° gesättigte Lösung trübt sich also durch ausgeschiedenes Salz bei weiterem Erhitzen, und lässt man die Lösung über 33° krystallisiren, so erhält man in der That das Salz wasserfrei. Das wasserhaltige Salz wird als Arzneimittel ver-

wendet; dass wasserfreie, wie es beim Sodaprozesse gewonnen wird, benutzt man in der Glasfabrikation.

b. Saures: $\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}SO_4$. Dieses Salz entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das normale Sulfat und krystallisirt aus seiner Lösung mit 1 aq.

**Natriumhyposulfit** (Unterschwefligsaures Natron): $Na_2S_2O_3$. Seine Darstellung s. S. 142. Es krystallisirt mit 5 aq. in grossen, wasserhellen Prismen des monoklinen Systems, hat einen bitteren Geschmack, ist leicht löslich in Wasser ($^{69}/_{100}$ bei 20°) und luftbeständig. Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersezt es sich in Natriumsulfat und Natriumpentasulfid:

$$\underset{\text{Natriumhyposulfit}}{4\,Na_2S_2O_3} = \underset{\text{Natriumsulfat.}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Natriumpentasulfid.}}{Na_2S_5}$$

An der Luft stark erhitzt, brennt es mit blauer Flamme. Mit Säuren zersetzt es sich unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid und Abscheidung von S (S. 142).

Es wird in der Photographie angewandt zum Fixiren der Bilder, indem es die Eigenschaft hat, die unlöslichen Silberverbindungen, auf welche das Licht nicht gewirkt hat, aufzulösen. Die Auflösung von Silberchlorid in einer Lösung von Natriumhyposulfit findet zum Versilbern von Argentan, Kupfer und Messing Anwendung. Auch zur Entfernung des, in mit Cl gebleichten Zeugen rückständigen Cl wird es benutzt; seine Wirkung beruht hier darauf, dass es sich mit Cl bei Gegenwart von Wasser in Chlorwasserstoffsäure und saures Natriumsulfat umsetzt:

$$\underset{\text{Natriumhyposulfit}}{Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Chlor}}{8\,Cl} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} = \underset{\text{Saures Natriumsulfat}}{2\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{8\,HCl}$$

Daher der Name Antichlor, unter welchem es in den Handel kommt.

**Nitriumnitrat** (Salpetersaures Natron): $NaNO_3$, findet sich in der Natur in mächtigen Lagern in Peru, wird dort bergmännisch gewonnen, durch Umkrystallisiren gereinigt und unter dem Namen Chilisalpeter oder cubischer Salpeter in den Handel gebracht. Es krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser lösen ($^{87}/_{100}$ bei 20°, $^{216}/_{100}$ bei 117°) und kühlend bitterlich schmecken. Es schmilzt in der Hitze und verpufft auf glühenden Kohlen. Man wendet es an zur Darstellung der Salpetersäure und des Kaliumnitrates, sowie zum Conserviren (Einpöckeln) des Fleisches.

**Natriumphosphat** (Phosphorsaures Natron). Die Bildung der verschiedenen phosphorsauren Salze s. S. 168. Das anderthalbfach saure Natriumphosphat $\left.\begin{matrix}H\\Na_2\end{matrix}\right\}PO_4$ . 12 aq., bildet grosse, klare

Prismen des monoklinen Systems, die ohne zu verfallen an der Luft verwittern unter Zurückhaltung von noch 7 Molecülen Wasser, und sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung reagirt und schmeckt basisch und absorbirt viel Kohlensäureanhydrid. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser und geht bis zum Glühen erhitzt unter Austritt von Wasser in Natriumpyrophosphat über. Es findet in der Medicin und in der technischen Chemie Anwendung.

Die Natriumsalze der Pyrophosphorsäure und der Metaphosphorsäure wurden schon früher (S. 169 und 170) erwähnt.

**Natriumborat** (Borsaures Natron). Die Borsäure bildet mit Natrium verschiedene Salze. Das wichtigste derselben ist das Natriumditetraborat oder der Borax: $Na_2B_4O_7$. Dieses Salz wurde früher durch Eindampfen des Wassers einiger asiatischer Landseen gewonnen und kam unter dem Namen Tinkal in den Handel. Der Tinkal wurde in Venedig gereinigt, daher venetianischer Borax, und dann versendet. In neuerer Zeit wird der Borax durch Neutralisation der toskanischen Borsäure mit Natriumcarbonat fabricirt.

$$\underset{\text{Natriumcarbonat.}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Borsäure.}}{4H_3BO_3} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{6H_2O} + \underset{\text{Borax.}}{Na_2B_4O_7}$$

Der Borax krystallisirt in farblosen monoklinen, an der Luft oberflächlich verwitternden Prismen, die 10 Molecüle Wasser enthalten, in Wasser löslich sind ($^{14}/_{100}$ bei 0° und $^{55}/_{100}$ bei 100°) und basich schmecken und reagiren. Lässt man das Salz aus einer über 60° warmen Lösung krystallisiren, so scheiden sich reguläre Octaëder aus, welche nur 5 Molecülen Wasser enthalten (octaëdrischer Borax). Der letztere wird für manche Zwecke (Löthen) seines geringeren Wassergehaltes wegen dem gewöhnlichen oder prismatischen Borax vorgezogen.

Beim Erhitzen schmilzt der Borax in seinem Krystallwasser, bläht sich, dieses abgebend sehr auf und schmilzt dann bei Rothgluth zu einer zähen, glasartigen Masse, dem Boraxglase. Solcher schmelzender Borax hat die Eigenschaft, Oxyde verschiedener Metalle aufzulösen und mit ihnen ein ebenfalls klares, häufig gefärbtes Boraxglas zu geben. So färbt z. B. Mangan violett, Kobalt blau, Chrom grün etc. Dieses Verhalten benützt man in der analytischen Chemie. Zu diesem Zwecke wird in das Oehr eines Platindrahtes ein kleiner Tropfen Boraxglas geschmolzen, dann etwas von der zu untersuchenden Substanz darauf gegeben, wieder geschmolzen, worauf man dann aus der Farbe dieser Boraxperle und deren Veränderung in der Oxydations- oder Reductionsflamme die Anwesenheit bestimmter Metalle erkennen kann. Wegen der Eigenschaft des Borax, Metalloxyde aufzulösen, wird derselbe auch zum Löthen der Metalle, besonders von Gold- und Silberwaaren angewendet. Das Löthen, d. h. die Vereinigung zweier Metallstücke geschieht dadurch, dass man zwischen diese ein anderes Metall oder eine leicht schmelz-

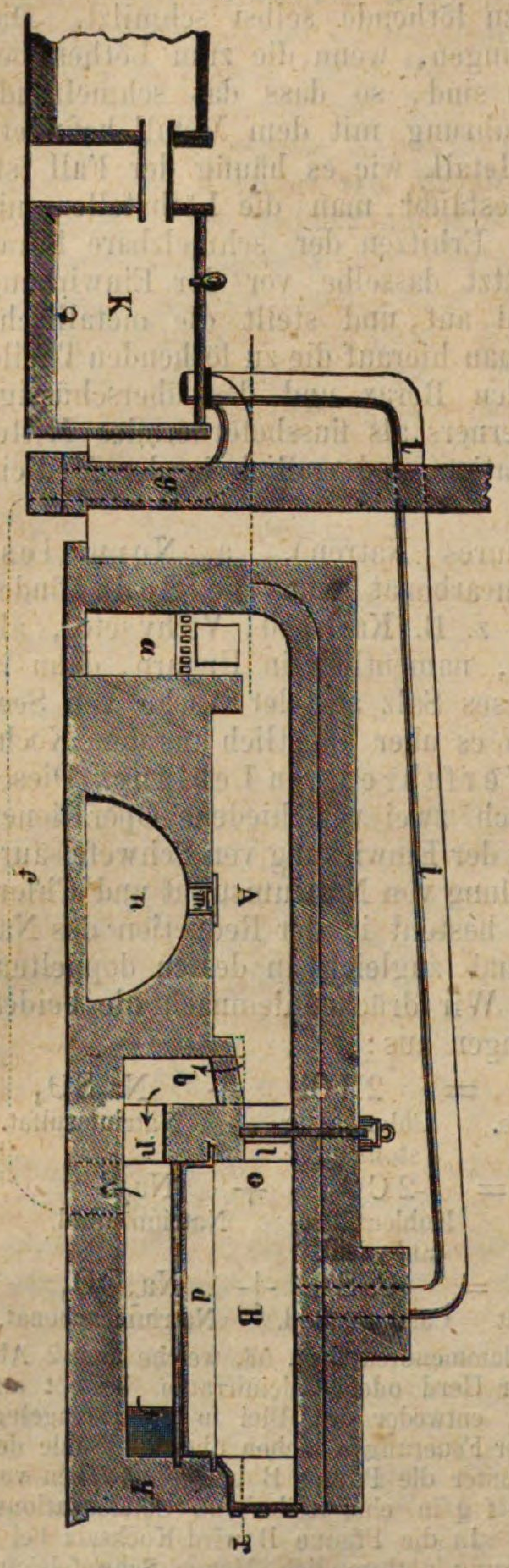
bare Legirung (Loth) legt, welches beim Erhitzen schmilzt, ohne dass bei dieser Temperatur das zu löthende selbst schmilzt. Die Löthung kann aber nur dann gelingen, wenn die zum Löthen bestimmten Metallstücke ganz rein sind, so dass das schmelzende Loth sich in unmittelbarer Berührung mit dem Metall befindet; sie wird verhindert, wenn das Metall, wie es häufig der Fall ist, sich beim Erhitzen oxydirt. Bestäubt man die Löthstellen mit Boraxpulver, so überzieht beim Erhitzen der schmelzbare Borax das Metall wie ein Firniss, schützt dasselbe vor der Einwirkung der Luft, löst das gebildete Oxyd auf und stellt die metallische Oberfläche wieder her. Presst man hierauf die zu löthenden Theile auf einander, so drückt man den Borax und das überschüssige Loth heraus. Der Borax wird ferners als flussbeförderndes Mittel in der Glas- und Porzellanfabrikation, und endlich in der Medicin gebraucht.

**Natriumcarbonat** (Kohlensaures Natron). a. Normales: $Na_2CO_3$. Das normale Natriumcarbonat oder die Soda findet sich in einigen Mineralwässern, z. B. Karlsbad, Vichy etc., als Bestandtheil von Auswitterungen, namentlich in Ungarn, dann in Aegypten etc. Man gewinnt dieses Salz aus der Asche von Seepflanzen, hauptsächlich stellt man es aber künstlich aus dem Kochsalz dar, nach dem sogenannten Verfahren von Leblanc. Dieses läuft in zwei Phasen, die zugleich zwei verschiedene Operationen bilden, ab. Die erste besteht in der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz; sie geht unter Bildung von Natriumsulfat und Chlorwasserstoff vor sich. Die zweite besteht in der Reduction des Natriumsulfats zu Natriumsulfid und zugleich in dessen doppeltem Austausch mit Calciumcarbonat. Wir drücken demnach die beiden Processe durch folgende Gleichungen aus:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | $2NaCl$ | $+$ | $H_2SO_4$ | $=$ | $2HCl$ | $+$ | $Na_2SO_4$ |
| | Natriumchlorid. | | Schwefelsäure. | | Chlorwasserstoffsäure. | | Natriumsulfat. |
| | $Na_2SO_4$ | $+$ | $2C$ | $=$ | $2CO_2$ | $+$ | $Na_2S$ |
| | Natriumsulfat. | | Kohle. | | Kohlensäureanhydrid. | | Natriumsulfid. |
| II. | $Na_2S$ | $+$ | $CaCO_3$ | $=$ | $CaS$ | $+$ | $Na_2CO_3$ |
| | Nutriumsulfat. | | Calciumcarbonat | | Calciumsulfid. | | Natriumcarbonat. |

Die Operation I geschieht in Flammenöfen, Fig. 53, welche aus 2 Abtheilungen A und B bestehen. A, der Herd oder Calcinirraum, besteht aus feuerfesten Steinen, B ist eine Pfanne, entweder von Blei in Sand eingelegt oder von Gusseisen. Die Feuergase der Feuerung a ziehen über die Sohle des Calcinirraumes durch den Canal b p unter die Pfanne B und entweichen von hier aus durch die unterirdischen Züge f g in eine Reihe von Condensationsgefässen K, dann in den Schornstein. In die Pfanne B wird Kochsalz bei r eingetragen und hierzu die zur Zersetzung nothwendige Menge Schwefelsäure eingegeben. Es beginnt sofort die Zersetzung und etwa $^2/_3$ der Salzsäuredämpfe entweichen, welche durch i i in eine besondere Reihe von Condensationsgefässen geleitet werden. Das zurückbleibende Natriumsulfat wird zu einer festen Masse, welche auf Herd A geschoben wird, nachdem der Schieber l aufgezogen. Hier vollendet sich bei grösserer Hitze die Umsetzung des Koch-

Fig. 53.




salzes und der letzte Rest Salzsäure entweicht mit den Verbrennungsprodukten in die Condensationsgefässe K; ist die Salzmasse trocken, so wird sie durch Oeffnung w nach Raum n gekrückt. Während der Calcination bringt man eine neue Salzpost mit der nöthigen Schwefelsäure in der Pfanne zu vorläufiger Zersetzung, diese Masse kommt dann ebenfalls in den Flammenofen u. s. f.

Die Operation II geschieht in Flammenöfen, welche die Einrichtung von Fig. 54 haben. b ist der Rost, a der Aschenfall, c die Feuerbrücke, d der Herd; die Oeffnungen g g lassen sich durch gusseiserne Büchsen verschliessen. Der Ofen wird zunächst rothglühend gemacht und hierauf das pulverisirte Gemenge von Natriumsulfat, Kalk und Kohle, welches bereits auf dem Ofengewölbe f liegt, durch g g eingetragen. Ist die Masse geschmolzen, so wird sie vom Arbeiter mit eisernen Krücken, welche auf den eisernen Rollen h, h, h liegen, durchgearbeitet, um alle Theile mit einander in innige Berührung zu bringen. Nimmt die Masse eine teigige Beschaffenheit an und brechen immer mehr blaugefärbte Flämmchen von Kohlenoxydgas hervor, so ist die Reaction als geendet zu betrachten und man zieht das Schmelzprodukt noch glühend aus dem Ofen und lässt es in grossen eisernen Kasten erkalten.

Durch die Kohle wird auch ein Theil des Calciumcarbonats in Calciumoxyd übergeführt und verbindet sich dieses mit dem Calciumsulfid zu einer unlöslichen Doppelverbindung: $5\,CaS + 2\,CaO$, so dass durch obige Gleichungen die Theorie des Verfahrens wohl richtig erläutert ist, in der Praxis aber der Vorgang thatsächlich in einer Weise vor sich geht, die durch nachstehende Gleichung ausgedrückt wird:

$$5\,Na_2SO_4 + 10\,C + 7\,CaCO_3 = (5\,CaS + 2\,CaO) + 12\,CO_2 + 5\,Na_2CO_3.$$

Die durch diese Operationen gebildete Rohsoda, eine grauschwarze, poröse, harte Masse, wird nun durch Auslaugen mit Wasser und Abdampfen der Lösung in gereinigte Soda übergeführt. Dabei ist die Aufgabe zu lösen: die Masse beim Auslaugen mit möglichst wenig Wasser vollständig zu erschöpfen. Dieses wird dadurch erreicht, dass man die Lösungsflüssigkeit wiederholt auf frische auszulaugende Massen gibt, damit sie sich nach und nach sättige und dass man andererseits die frische auszulaugende Masse zuerst mit fast gesättigter, dann mit schwä-

Fig. 54.

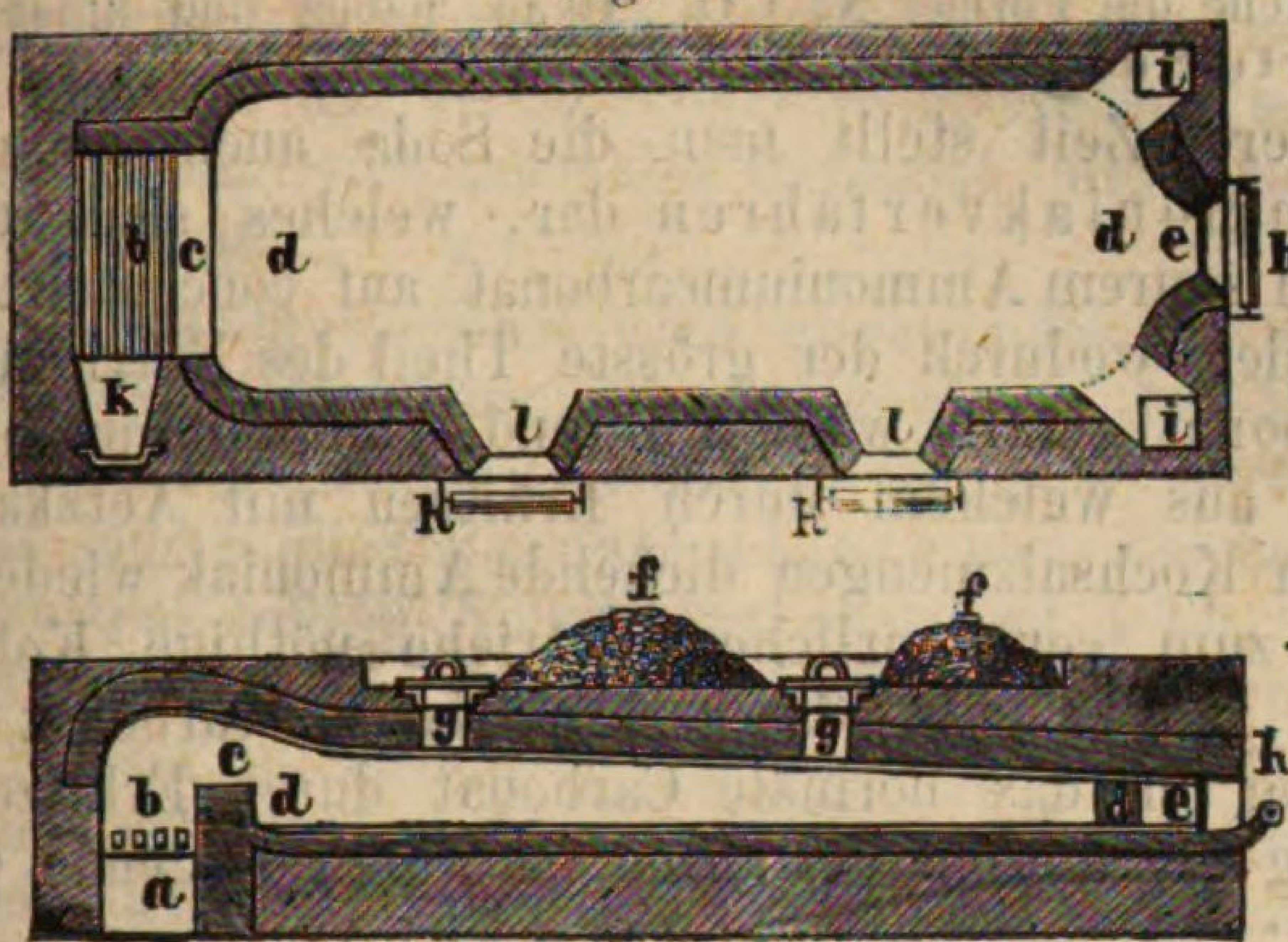
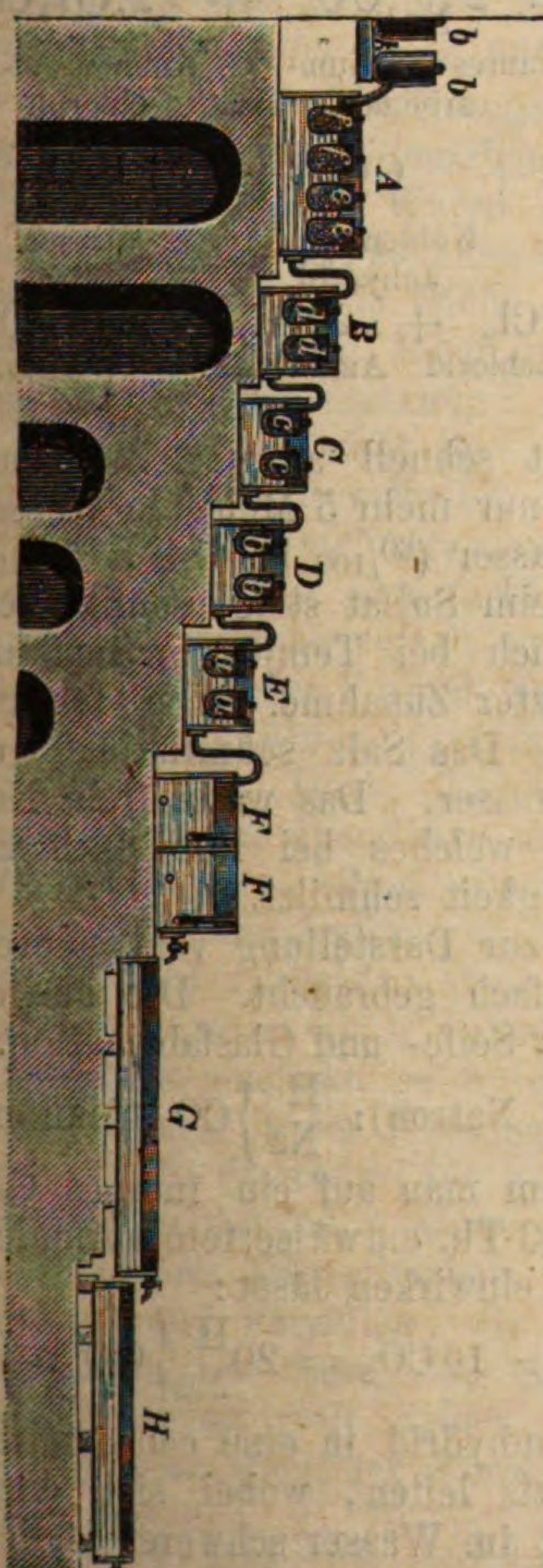



Fig. 55.




cherer Lauge, und endlich mit reinem Wasser zusammenbringt. Der hiezu dienende Auslaugeapparat besteht aus eisernen Kästen, Fig. 55, A B C D E, welche terassenförmig übereinandergestellt sind und in welchen kleinere Kästen f f, e e, d d u. s. f. mit siebartig durchlöchertem Boden hängen, welche die rohe Soda enthalten. Das Wasser fliesst auf die Soda des obersten Kastens A, laugt dieselbe aus und fliesst bei fortwährend zufliessendem Wasser durch ein vom Boden aus- und aufwärtsgehendes Rohr in den nächsten tiefer stehenden Kasten B und so weiter fort, bis es aus dem unteren Kasten gesättigt abläuft. Der obere Kasten A wird von der ausgelaugten Soda befreit, die Siebkästen d d des nächst tieferen Kastens B in A, die von C in B u. s. f. gehängt, so dass alle Siebkästen um eine Stufe höher rücken, während in den untersten Kasten E zwei mit frischer Soda gefüllte Siebkästen gehängt werden. Durch einströmenden Wasserdampf wird die Flüssigkeit in den Kästen auf eine Temperatur von 50° erwärmt. Die unten abfliessende, gesättigte Sodalösung wird sodann abgedampft.

Wenn die Lösung eine gewisse Concentration erreicht hat, fängt das Natriumcarbonat an sich auszuscheiden; es wird herausgeschöpft, trocknen lassen und nochmals im Ofen erhitzt und kommt als calcinirte Soda in den Handel. Dieselbe enthält je nach Reinheit 82 bis 95 Procent Natriumcarbonat, dabei etwas Natriumhydroxyd und einige Procente Natriumsulfit, Natriumsulfat und Kochsalz. Wenn die Lauge nur bis zum Krytallisationspunkt eingekocht wird, scheiden sich beim Erkalten grosse durchsichtige monokline Kry-

stalle aus, welche die Formel $Na_2CO_3 . 10\,aq.$ haben und unter dem Namen **krystallisirte Soda** bekannt sind.

In neuerer Zeit stellt man die Soda auch nach dem sogenannten Ammoniakverfahren dar, welches sich auf die Einwirkung von saurem Ammoniumcarbonat auf concentrirte Kochsalzlösung gründet, wodurch der grösste Theil des Natriums als saures Natriumcarbonat gefällt wird, während Ammoniumchlorid in Lösung bleibt, aus welchem durch Erhitzen mit Aetzkalk das zum Fällen neuer Kochsalzmengen dienende Ammoniak wieder gewonnen wird. Das zum continuirlichen Betriebe nöthige Kohlensäureanhydrid soll zum Theile das saure Natriumcarbonat bei seiner Ueberführung in das normale Carbonat durch Erhitzen abgeben. Der Vorgang bei diesem Verfahren ist durch folgende Gleichungen ausdrückbar:

I. $$2NaCl + 2\left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}CO_3 = 2\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}CO_3 + 2NH_4Cl$$

Natriumchlorid. Saures Ammoniumcarbonat. Saures Natriumcarbonat. Ammoniumchlorid.

II. $$2\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}CO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Saures Natriumcarbonat. Normales Natriumcarbonat. Kohlensäureanhydrid. Wasser.

III. $$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Ammoniumchlorid. Calciumhydroxyd. Calciumchlorid. Ammoniak. Wasser.

Die krystallisirte Soda verwittert schnell an der Luft und zerfällt in ein weisses Pulver, welches nur mehr 5 Molecüle Wasser enthält. Sie löst sich leicht im Wasser ($^{60}/_{100}$ bei 14°, $^{883}/_{100}$ bei 36° und $^{445}/_{100}$ bei 104°); wie beim Sulfat steigt somit auch die Löslichkeit dieses Salzes anfänglich bei Temperaturzunahme und sinkt dann wieder bei fortgesetzter Zunahme. Die Lösung schmeckt und reagirt stark basisch. Das Salz schmilzt bei gelindem Erwärmen in seinem Krystallwasser. Das wasserfreie Natriumcarbonat ist ein weisses Pulver, welches bei Rothgluth zu einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmilzt.

Die Soda wird in der Medicin, zur Darstellung von anderen Natriumsalzen, zum Waschen etc. vielfach gebraucht. Die ausgedehnteste Anwendung findet sie in der Seife- und Glasfabrikation.

b. Saures (Zweifachkohlensaures Natron): $\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}CO_3$. Man erhält dieses Salz am einfachsten, indem man auf ein inniges Gemenge von 1 Th. krystallisirtem und 3 Th. entwässertem normalen Natriumcarbonat Kohlensäureanhydrid einwirken lässt:

$$Na_2CO_3 . 10H_2O + 9Na_2CO_3 + 10CO_2 = 20\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}CO_3.$$

Man kann auch das Kohlensäureanhydrid in eine concentrirte Lösung des normalen Natriumcarbonats leiten, wobei sich dann das saure Carbonat abscheidet. Es ist im Wasser schwerer löslich

($^{11}/_{100}$), reagirt und schmeckt schwach basisch und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 70° C. oder beim Kochen seiner wässrigen Lösung, indem sich normales Carbonat bildet und Kohlensäureanhydrid austritt.

Das saure Natriumcarbonat wird angewendet zur Darstellung des reinen normalen Natriumcarbonats, sowie in der Medicin und zur Fabrikation moussirender Getränke. Es macht auch einen Bestandtheil des sogenannten Brausepulvers aus, welches man aus 5 Th. gepulvertem sauren Natriumcarbonat und 4 Th. gepulverter Weinsäure darstellt. In dem Augenblick, in welchem dieses Pulver mit Wasser in Berührung kommt, verbindet sich die Weinsäure mit dem Natrium zu Natriumtartrat und Kohlensäureanhydrid entweicht unter heftigem Aufbrausen (1 $^{g}$ saures Natriumcarbonat giebt 270 $^{cc}$ Gas). Es wird ferners dort benutzt, wo es sich um eine möglichst schwach basische Substanz handelt, wie beim Reinigen von Seide und Wolle.

**Natriumsilicat** (Kieselsaures Natron). Kieselsäureanhydrid lässt sich mit Natriumcarbonat in verschiedenen Verhältnissen zusammenschmelzen. Waren beide trocken und wägt man vor und nach dem Glühen, so kann man aus der Menge des entwichenen Kohlensäureanhydrids leicht ersehen, welches Salz entstand. War das Natriumcarbonat dabei im Ueberschuss, so entsteht ein Silicat von der Zusammensetzung: $Na_2SiO_3$ (Metasilicat), welches sich in Wasser sehr leicht löst. Andere Natriumsilicate sind um so schwerer im Wasser löslich, je mehr Si sie enthalten. Schmilzt man $11^1/_2$ Th. Natriumcarbonat mit $22^1/_2$ Th. Quarzsand und 3 Th. Kohle, so resultirt eine farblose, glasartige Masse, das Wasserglas (Natriumwasserglas), welches sich leicht in kochendem Wasser löst, ungefähr der Formel $Na_2Si_4O_9$ (Ditetrasilicat) entspricht und in wässriger Lösung (präparirtes Wasserglas) angewendet wird, um Leinwand, Holz, Tapeten und andere leicht feuerfangende Gegenstände zu überziehen und vor dem Verbrennen zu schützen. Das Wasserglas bildet einen glasartigen Ueberzug und hindert als solcher den Luftzutritt; die damit überzogenen Gegenstände können wohl verkohlen aber nicht in Flamme ausbrechen. Werden Bausteine, namentlich kalkreiche Steine mit einer Lösung von Wasserglas getränkt, so werden sie härter und verwittern weniger leicht. Auch in der Wandmalerei auf Mörtelgrund (Stereochromie) wird es zur Fixirung der Farben und als Schutz gegen äussere Einflüsse gebraucht. Ausserdem findet das Wasserglas auch mit verschiedenen Mineralfarben gemengt zum Anstreichen, als Kitt für Glas und Porzellan, als Verdickungs- und Befestigungsmittel der Farben, als Zusatz zu Seifen etc. Anwendung und ist durch die Mannigfaltigkeit seiner Anwendung ein in industrieller Beziehung sehr wichtiger Körper geworden.

V. Erkennung. Alle Natriumsalze, mit Ausnahme des der

Metantimonsäure, sind in Wasser leicht löslich. Mit saurem Kaliummetantimoniat geben sie einen weissen krystallinischen Niederschlag. Eine kleine Menge einer Natriumverbindung in die Weingeist- oder Löthrohrflamme gebracht, färbt diese intensiv gelb. Das Spectrum der Flamme (siehe Spectralanalyse), welche durch Natrium gefärbt ist, zeigt eine charakteristische hellgelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie D zusammenfällt.

VI. Entdeckung. Die Oxyde des Kaliums und Natriums wurden früher mit einander verwechselt bis Duhamel 1736 die Verschiedenheit beider nachwies. Davy stellte 1807 das Natrium dar. Das Kochsalz ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, man hielt dasselbe jedoch für die Verbindung zweier oxydirter Stoffe, für salzsaures Natron, bis Davy 1810 seine Zusammensetzung nachwies. Ebenso waren der Borax und die Soda schon sehr frühzeitig bekannt. Die Gewinnung des Natriumsulfats aus Kochsalz und Schwefelsäure wurde 1658 von Glauber, die Gewinnung der Soda aus Kochsalz 1790 von Le Blanc entdeckt.

## Kalium K.

A. G. = 39. V. G. = 0,86.

I. Vorkommen. Das Kalium findet sich weit verbreitet in der Natur, sowohl im Thier- und Pflanzen-, als auch besonders im Mineralreiche; jedoch kommt es niemals gediegen, sondern nur in Verbindung mit anderen Körpern vor. Als Kaliumsilicat findet es sich in dem Feldspath und ähnlichen Silicaten, welche einen Hauptbestandtheil der krystallinischen Felsarten bilden, und welche 2 bis 3 Procent dieses Metalls enthalten. Durch Verwitterung und Zertrümmerung des krystallinischen Gesteins gelangt das Kalium in die Ackerkrume, geht aus dieser dann in die Pflanzen über und bleibt beim Verbrennen derselben in deren Asche zurück. Diese Asche ist nebst dem Kaliumchlorid, welches sich in grossen Mengen in manchen Steinsalzlagern findet, das Rohmaterial zur Darstellung der Kaliumverbindungen.

II. Gewinnung. Das Kalium wird durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von Kaliumcarbonat und Kohle (verkohlter Weinstein) erhalten:

$$\underset{\text{Kaliumcarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Kohle}}{2C} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO} + \underset{\text{Kalium.}}{2K}$$

III. Eigenschaften und Anwendung. Die Aehnlichkeit zwischen Natrium und Kalium ist so gross, dass mit der Beschreibung des einen fast auch die des anderen gegeben ist. Das Kalium ist jedoch härter, schmilzt schon bei 62,5°, läuft an der Luft durch Oxydation noch rascher an als Natrium und verbrennt, durch Erhitzen an der Luft entzündet, mit violetter Flamme. Gleich dem Natrium zersetzt das Kalium das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist die durch die Reaction

erzeugte Hitze so hoch, dass der entstandene H sich sofort entzündet und mit violett gefärbter Flamme verbrennt.*)

Kalium wird wie das Natrium aufbewahrt und wie dieses als Reductionsmittel benützt, ist jedoch in dieser seiner Anwendung fast gänzlich durch das Natrium verdrängt worden, welches weit leichter reducirt wird und viel billiger zu stehen kommt, als das Kalium. Besonders spricht noch zu Gunsten der häufigeren Verwendung des Natriums sein niedrigeres Atomgewicht, denn man braucht zu demselben chemischen Effekt, den man mit 39 Th. (A. G.) Kalium hervorbringt, nur 23 Th. (A. G.) Natrium.

IV. Verbindungen. Die Affinitäten des Kaliums sind noch stärker als die des Natriums uud seine Verbindungen zeigen mit den entsprechenden Natriumverbindungen eine sehr grosse Uebereinstimmung.

### a. Oxyde.

Man kennt folgende Oxyde des Kaliums:

Kaliumoxyd $K_2O$ und Kaliumhydroxid $KOH$;
Kaliumtetroxyd $K_2O_4$.

**Kaliumoxyd**: $K_2O$ und **Kaliumhydroxyd**: $KOH$. Das Kaliumoxyd oder Kali bildet sich durch Oxydation des Kaliums in vollkommen trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur und gleicht dem Natriumoxyde in jeder Hinsicht.

Kaliumhydroxyd, kaustisches Kali oder Aetzkali wird wie das Natriumhydroxyd dargestellt, indem man eine Lösung von 1 Th. Kaliumcarbonat in 10 Th. Wasser bis zum Sieden erhitzt und darauf, ohne das Sieden zu unterbrechen, $^2/_3$ Th. gebrannten, mit Wasser zu dünnem Brei abgelöschten Kalk (Calciumhydroxyd) in kleinen Portionen hinzusetzt:

$$\underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calciumcarbonat.}}{CaCO_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{2KOH}$$

Das Kaliumhydroxyd gleicht dem Natriumhydroxyd vollkommen, ist eine feste, weisse, strahlisch krystallinische Masse, die schmelzbar und flüchtig ist, sich fettig anfühlt und im Wasser sich leicht unter Erwärmung löst. Auch von Alkohol wird es aufgelöst, wodurch es von Kaliumcarbonat und anderen Salzen**) getrennt

---

*) Bei diesem Versuche bleibt zuletzt nur eine kleine glühende Kugel von Kaliumhydroxyd, die beim Aufhören der Gasentwicklung auf's Wasser fällt und vom plötzlich sich entwickelnden Wasserdampf zersprengt und umhergespritzt wird. Um durch das Zerplatzen der glühenden Kugel nicht beschädigt zu werden, werfe man ein kleines Stückchen Kalium auf das Wasser in einem tiefen Glascylinder, der nur bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist.

**) Das käufliche Kaliumhydroxyd, welches gewöhnlich aus rohem Kaliumcarbonat (Potasche) und gewöhnlichem Kalk dargestellt wird, enthält häufig ausser Kaliumcarbonat, Chloride, Sulfate und Silicate. Absichtlich setzt man noch bisweilen dem Aetzkali Salpeter zu; dadurch wird es sehr weiss, hart und wenig zerfliesslich. Ist die Menge bedeutend, so verpufft ein kleines Stück, sobald man es auf glühende Kohle wirft.

werden kann. An der Luft zerfliesst es rasch unter Absorption von Wasser und Kohlensäureanhydrid.

Das Kaliumhydroxyd und seine wässrige Lösung, die Kaliumlauge oder Kalilauge, finden in den Laboratorien und Gewerben die gleiche Anwendung wie das Natriumhydroxyd und die Natriumlauge, doch werden die letzteren, da sie weit billiger und leichter rein darzustellen sind und das Natriumhydroxyd ein kleineres Moleculargewicht besitzt, in den meisten Fällen den ersteren vorgezogen werden. In der Chirurgie wird das Kaliumhydroxyd in Form von Stängelchen (Lapis causticus) als kräftiges Aetzmittel gebraucht.

### b. Sulfide.

Kalium verbindet sich mit S in mehreren Verhältnissen. Man nimmt folgende Reihe von Verbindungen an:

Kaliummonosulfid $K_2S$ und Kaliumhydrosulfid KSH;
Kaliumdisulfid $K_2S_2$;
Kaliumtrisulfid $K_2S_3$;
Kaliumtetrasulfid $K_2S_4$;
Kaliumpentasulfid $K_2S_5$;

Sämmtliche Verbindungen sind in Wasser leicht löslich, die schwefelreicheren oder Polysulfide auch in Alkohol. Durch Säuren werden sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die Polysulfide gleichzeitig S abscheiden, der fast weiss ist und daher Schwefelmilch heisst.

**Kaliummonosulfid** oder **Kaliumsulfid**: $K_2S$ und **Kaliumhydrosulfid**: KSH. Das Kaliumsulfid stellt man dar durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle:

$$\underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohle.}}{4C} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{4CO} + \underset{\text{Kaliumsulfid.}}{K_2S}$$

Das Kaliumsulfid schmilzt hierbei zu einer rothen Masse. In Lösung erhält man den Körper, wenn man eine Lösung von Kaliumhydroxyd in zwei gleiche Theile theilt, den einen vollständig mit Schwefelwasserstoff sättigt und hierauf die zweite Hälfte zusetzt; es bildet sich zuerst Kaliumhydrosulfid, welches sich mit dem Hydroxyd desselben Metalls in Wasser und Kaliumsulfid umsetzt:

$$1)\quad \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{KOH} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Kaliumhydrosulfid.}}{KSH}$$

$$1)\quad \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{KOH} + \underset{\text{Kaliumhydrosulfid.}}{KSH} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Kaliumsulfid.}}{K_2S}$$

Kaliumhydrosulfid ist in Lösung enthalten, wenn man eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff sättigt. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich farblose Krystalle der angegebenen Zusammensetzung aus. Es ist ebenso ätzend und basisch als das Hydroxyd und ist die stärkste Sulfobase. Seine Lösung fällt viele Metalle aus ihren Lösungen als Sulfide, welche zum Theil in einem Ueberschuss unter Bildung von Sulfosalzen löslich

sind. An der Luft erleidet es Oxydation, wobei Kalyumhyposulfit entsteht.

**Kaliumpolysulfide.** Die Polysulfide lassen sich durch Zusammenschmelzen des Kaliummonosulfids mit der nöthigen Menge S oder durch Zusammenschmelzen von S mit Kaliumcarbonat erhalten. In letzterem Falle entweicht Kohlensäureanhydrid und entsteht neben dem Polysulfid noch Kaliumhyposulfit, und falls stark erhitzt wurde auch Kaliumsulfat. Ist S genug vorhanden, und erhitzt man nicht über 250° so entsteht Kaliumpentasulfid und Kaliumhyposulfit:

$$3K_2CO_3 + 12S = 3CO_2 + K_2S_2O_3 + 2K_2S_5$$

Kaliumcarbonat. Schwefel. Kohlensäureanhydrid. Kaliumhyposulfit. Kaliumpentasulfid.

Erhizt man aber bis zum Rothglühen, so wird das Kaliumhyposulfit zersetzt, und man erhält Kaliumpentasulfid neben Kaliumsulfat:

$$4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S_5.$$

Ein Gemenge von Kaliumpolysulfiden und Kaliumhyposulfit oder Kaliumsulfat führt den Namen Schwefelleber (Hepar sulfuris) und wird in der Medicin gebraucht. Es ist eine braungelbe oder leberbraune bröcklichte, im Wasser leicht lösliche Substanz mit deutlichem, dem Wasserstoff ähnlichen Geruche. In Lösung kann man die Verbindung auch durch Kochen einer Lösung von Kaliumhydroxyd mit überschüssigem S darstellen.

## c. Salze.

**Kaliumchlorid** oder **Chlorkalium**: KCl, findet sich in geringer Menge im Quell-, Mineral- und Meerwasser und in den Pflanzenaschen. In grösserer Menge tritt es in dem Stassfurther Steinsalzlager auf wo es als soches rein vorkommt (Sylvin) und in Verbindung mit Magnesiumchlorid und Wasser als Carnallit $\left.\begin{matrix}K\\Mg\end{matrix}\right\}Cl_3 . 6aq$. Es wird bei mehreren Processen, wie bei der Verarbeitung des Meerwassers, der Salzsoolen und bei der Jodgewinnung als Nebenprodukt sowie aus dem Abraumsalze von Stassfurth gewonnen.

Das Kaliumchlorid bildet farblose, durchsichtige, starkzalzig schmeckende Würfel, ist in der Rothgluth schmelzbar und in der Weissgluth flüchtig. In Wasser ist es leicht löslich ($^{30}/_{100}$ bei 30°, $^{59}/_{100}$ bei 100°). — Es dient zur Herstellung von Kältemischungen und zur Darstellung anderer Kaliumsalze.

**Kaliumjodid** oder **Jodkalium**: KJ, findet sich in kleiner Menge in Seepflanzen, Mineralwässern und Salzsoolen, wird aber mittelst J dargestellt, nach verschiedenen Methoden:

1. Man bringt in eine concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd so lange J ein, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt bleibt. Es bildet sich hiebei Kaliumjodid und Kaliumjodat:

$$6J + 6KOH = 3H_2O + KJO_3 + 5KJ$$

Jod. Kaliumhydroxyd. Wasser. Kaliumjodat. Kaliumjodid.

Dampft man die erhaltene Flüssigkeit zur Trockne und glüht den Rückstand bei schwacher Rothgluth, so verwandelt sich das Jodat unter Sauerstoffabgabe ($KJO_3 = KJ + O_3$) in Jodid. Der Glührückstand, wird nachher in Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht.

2. Man erwärmt so viel J mit Eisenfeile unter Wasser, dass sich alles zu einem Gemenge von Eisenjodür und Eisenjodid löst. Diese Lösung zersetzt man mit gelöstem Kaliumcarbonat, wäscht den Niederschlag, filtrirt und hat im Filtrat Kaliumjodid.

| $Fe_3J_8$ | + | $4K_2CO_3$ | = | $8KJ$ | + | $Fe_3O_4$ | + | $4CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eisenjodürjodid. | | Kaliumcarbonat. | | Kaliumjodid. | | Eisentetroxyd. | | Kohlensäureanhydrid. |

Das Kaliumjodid krystallisirt in blendend weissen Würfeln, schmeckt stechend salzig, schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur; es löst sich leicht in Wasser ($^{130}/_{100}$ bei 15°, $^{200}/_{100}$ bei 100°) und Alkohol, und wird, wenn es vollkommen rein, an der Luft nicht feucht. Eine wässrige Lösung löst noch J auf und giebt eine dunkelbraune Lösung, in der sich wohl ein Kaliumpolyjodid befindet.

Das Kaliumjodid findet Anwendung in der Medicin und in der Photographie.

**Kaliumbromid** oder **Bromkalium**: KBr, wird auf gleiche Art wie das Kaliumjodid dargestellt, gleicht diesem vollkommen und erleidet auch die gleiche Anwendung.

**Kaliumcyanid** oder **Cyankalium**: KCN oder KCy, wird durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd mit Cyanwasserstoffsäure oder durch Schmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) dargestellt. Letzteres zersetzt sich dabei in Kaliumcyanid, Kohlenstoffeisen und N:

| $K_4Fe''Cy_6$ | = | $FeC_2$ | + | $2N$ | + | $4KCy$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kaliumferrocyanid. | | Kohlenstoffeisen. | | Stickstoff. | | Kaliumcyanid. |

Durch Auflösen trennt man es vom Kohlenstoffeisen. Es bildet farblose Würfel, ist leicht schmelzbar, zerfliesslich, im Wasser sehr reichlich und auch in verdünntem Alkohol löslich. Es reagirt basisch, wird schon durch das Kohlensäureanhydrid der Luft zersetzt und riecht daher nach Blausäure. Es ist wie alle einfachen Cyanide, besonders aber noch wegen seiner grossen Löslichkeit eines der heftigsten Gifte. Beim Schmelzen an der Luft oder mit Metalloxyden erleidet es Oxydation, wobei die Metalle reducirt werden. Hierauf beruht seine Anwendung bei Löthrohrproben. Ausserdem findet es in der Galvanoplastik Anwendung.

**Kaliumchlorat** (Chlorsaures Kali): $KClO_3$. Die Bildung dieses Salzes durch Einwirken von Cl auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd, s. S. 122. Vortheilhafter ist es, Kalkmilch mit Cl zu sättigen und das hiebei entstandene Calciumchlorat durch Kaliumchlorid zu zerlegen:

| $Ca(ClO_3)_2$ | + | $2KCl$ | = | $CaCl_2$ | + | $2KClO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calciumchlorat. | | Kaliumchlorid. | | Calciumchlorid. | | Kaliumchlorat. |

Das Kaliumchlorat bildet dünne, weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinen Systems, die kühl salpeterähnlich schmecken und sich in heissem Wasser in 10facher Menge als in kaltem lösen ($^{6}/_{100}$ bei 15°, $^{60}/_{100}$ bei 100°). Bei gelinder Hitze schmilzt es ohne Zersetzung, bei stärkerer zerfällt es in Kaliumchlorid und O (siehe S. 105). Mit brennbaren Körpern erhitzt, gerieben oder geschlagen, explodirt es sehr heftig, wesshalb man es niemals mit S, C, Metallsulfiden etc. reiben darf. Es wird als Bestandtheil von explodirenden Massen in der Feuerwerkerei, zu Zündhütchen und in den Laboratorien als ein kräftiges Oxydationsmittel verwendet.

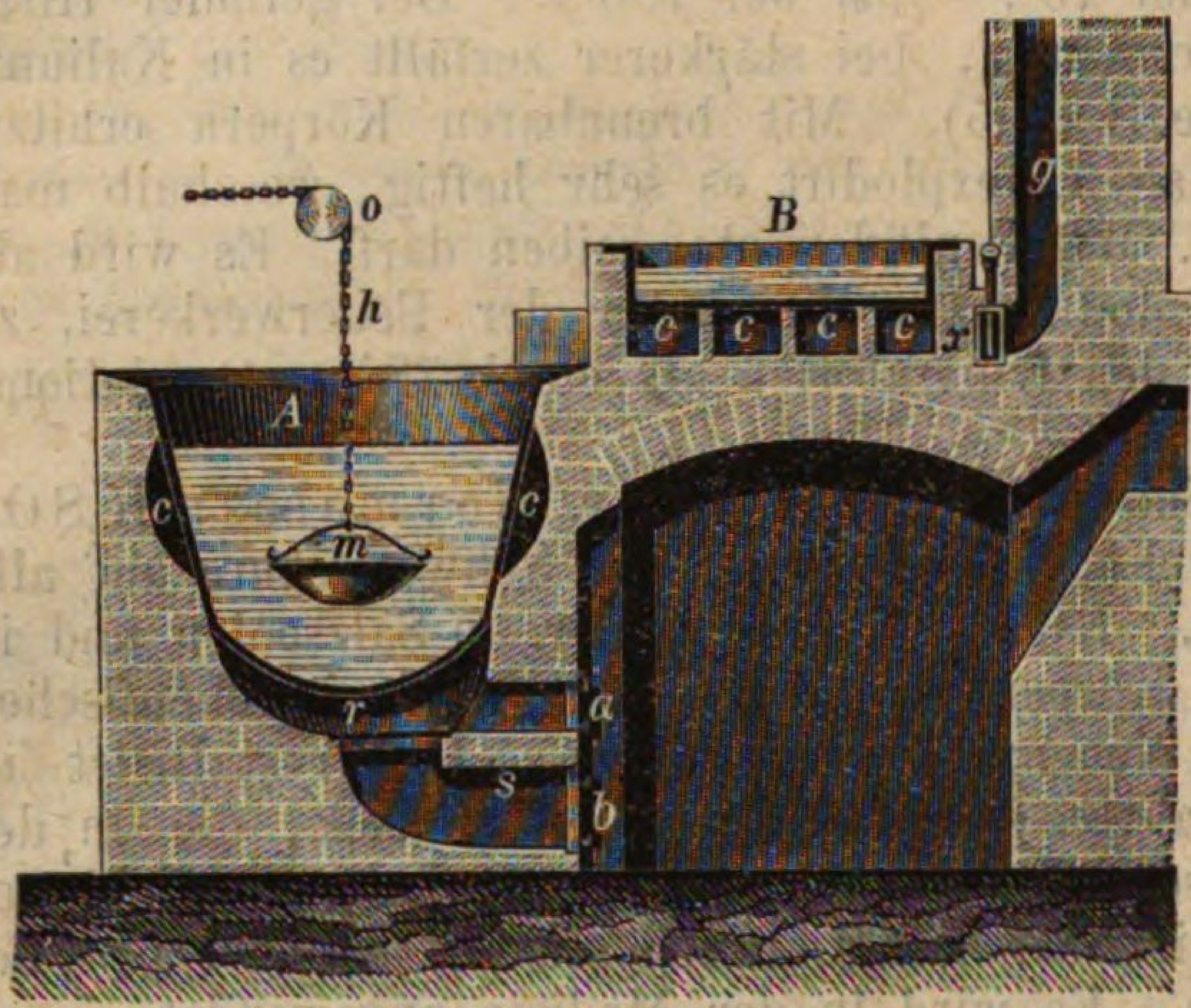
**Kaliumsulfat** (Schwefelsaures Kali). a. Normales: $K_2SO_4$. Dieses Salz bildet sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf alle anderen Kaliumsalze. Es ist im Meerwasser, in Salzsoolen und in Aschen organischer Körper zu finden und wird in chemischen Fabriken öfter als Nebenprodukt gewonnen. Es krystallisirt in rhombischen Prismen von salzig bitterem Geschmack, die in der Rothgluth ohne Zersetzung schmelzen und auf Lakmus nicht reagiren. In Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich ($^{12}/_{100}$ bei 15°, $^{26}/_{100}$ bei 100°). Es wird in der Medicin angewendet.

b. Saures: $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}SO_4$. Dasselbe kann man bereiten durch Erhitzen des vorhergehenden Salzes mit der Hälfte seines Gewichtes gewöhnlicher Schwefelsäure; eine Auflösung des Rückstandes liefert beim langsamen Verdampfen das Salz als monokline Krystalle. Als Nebenprodukt wird es bei Darstellung der Salpetersäure erhalten. Es ist viel leichter löslich als das normale Salz, schmeckt und reagirt sauer und wirkt zum Theil wie freie Schwefelsäure. Es schmilzt bei etwa 200°, zersetzt sich aber erst bei 600°; es dient in der Analyse zur Zersetzung (Aufschliessung) einiger Mineralien, die der Einwirkung der Schwefelsäure widerstehen, welche einen weit niedrigeren Siedepunkt (325°) besitzt.

**Kaliumnitrat** (Salpetersaures Kali) oder **Salpeter**: $KNO_3$, findet sich in der Natur, namentlich in Aegypten, Ostindien, Ungarn etc. als Auswitterung auf gewissem Boden meist in Verbindung mit Calciumnitrat, sowie an Mauern, in deren Nähe stickstoffhaltige organische Substanzen verfaulen; seine Bildung ist die, wie wir sie bei den Nitraten schon beschrieben haben. Sie wird an manchen Orten absichtlich, aber jetzt nur mehr selten eingeleitet in den sogenannten Salpeterplantagen. Man schichtet stickstoffhaltige Thierstoffe (Häute, Rückstände von Gerbereien, Blut etc.) und Pflanzenstoffe (Kartoffelkraut, Rübenkraut, Sonnenblumen etc.) mit Holzasche und feingepulverten Kalkstein durch Reisig über einem festen Boden locker auf und befeuchtet oft mit Wasser oder Jauche. Nach jahrelangem Liegen laugt man diese Erdhaufen aus, führt das mitaufgelöste Calciumnitrat durch Zusatz von Kaliumcarbonat in Kaliumnitrat über und gewinnt durch

Abdampfen der Lauge den **Rohsalpeter**. Derselbe wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Fig. 56.




Die Lauge kommt, nachdem sie in der Vorwärmepfanne B, Fig. 56, vorgewärmt ist, in den Kessel A, welcher durch Feuerung r mit Aschenfall s bei c c erhitzt wird; die Feuergase streichen von hier unter die Vorwärmpfanne und die Züge c c c c und sodann in den Schornstein g, dessen Zug durch a regulirt werden kann. Um zu verhindern, dass die beim Abdampfen sich zuerst abscheidenden schwerlöslichen Calciumsalze und organischen Substanzen am Boden festbrennen, lässt man den flachen Eimer m mittelst der Kette h und Rolle o bis nahezu an den Boden des Kessels herab, in welchen dann bei grösserer Ruhe seines Inhaltes im Vergleich zu der aufwallenden umgebenden Flüssigkeit, die ausgeschiedenen Salze geworfen werden. Ist die Concentration weiter vorgeschritten, so scheiden sich zunächst die Chloride (Kalium- und Natriumchlorid) aus, da diese in kaltem und warmem Wasser ziemlich gleich löslich sind, während der Salpeter, welcher in der Wärme viel löslicher ist als in der Kälte, in Lösung bleibt. Hat die Lauge die nöthige Concentration erreicht, so lässt man sie in grosse kupferne Krystallisirbecken fliessen, in welchen beim Erkalten der Salpeter auskrystallisirt.

Gegenwärtig bereitet man den Kaliumsalpeter vorzugsweise durch Zersetzen des Natriumnitrats (**Chilisalpeter**) mittelst Kaliumchlorid. Zu dem Zwecke erhitzt man in grossen Kesseln Lösungen von äquivalenten Mengen der beiden Salze; während des Kochens findet eine Umsetzung statt, es bildet sich Natriumchlorid und Kaliumnitrat:

$$\underset{\text{Natriumnitrat.}}{NaNO_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{KCl} = \underset{\text{Natriumchlorid.}}{NaCl} + \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{KNO_3}$$

Da das Natriumchlorid in der Wärme nur wenig löslicher ist als in der Kälte, so setzt es sich zum grössten Theil schon während des Kochens ab und wird ausgekrückt; das Kaliumnitrat dagegen, welches in der Wärme viel löslicher ist, als in der Kälte, bleibt in der Lauge. Nachdem die Lösung soweit eingekocht ist, dass sie eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrat vorstellt, lässt man erkalten, wo dann die Bildung der Krystalle des Kaliumnitrats vor sich geht.

Um die auf die eine oder andere Art erhaltenen Salpeterkrystalle vollends zu reinigen, löst man sie in kochendem Wasser und lässt die gesättigte Lösung unter beständiger Bewegung er-

kalten, wobei sich das Salz als feines Krystallwasser (Salpetermehl) abscheidet, von dem man die anhängende Mutterlauge durch Waschen mit einer gesättigten Auflösung von reinem Salpeter beseitigt.

Das Kaliumnitrat krystallisirt in gestreiften, säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems, die zuerst kühlend, dann salzig-bitter schmecken. Es schmilzt bei 350° und erstarrt zu einer krystallinisch strahligen Masse, bei höherer Temperatur wird es unter Freiwerden von O zersetzt. In der Glühhitze veranlasst es die Verbrennung von C, S, P etc. mit grosser Heftigkeit (Verpuffung). Es löst sich leicht im Wasser und zwar steigert die Temperatur des Wassers sehr die Löslichkeit. (100 Th. Wasser lösen bei 0° 13 Th. und bei 100° 244 Th. Salpeter auf.)

Das Kaliumnitrat findet Anwendung in der Medicin, zur Conservirung des Fleisches, als Oxydationsmittel, hauptsächlich aber zur Fabrikation des Schiesspulvers.

Fig. 57.




Das Schiesspulver ist ein gekörntes Gemenge von durchschnittlich 75 Th. Salpeter, 12 Th. Schwefel und 13 Th. Kohle, was sehr nahe 2 Molec. Salpeter, 1 At. Schwefel und 3 At. Kohle entspricht. Uebrigens werden die Verhältnisse für verschiedene Pulversorten (Militär-, Jagd-, Sprengpulver) absichtlich etwas variirt. Diese Substanzen werden für sich fein pulverisirt darauf in kleinen Portionen in bronzenen Mörsern mit Wasser zusammengebracht und durch Stampfen innig gemengt. Diese breiartige Masse wird in dünnen Schichten zwischen Leinwand durch Pressen bis auf $^1/_5$ ihrer Dicke zusammengepresst und dann in übereinanderstehenden, um eine Axe rotirbaren Sieben mit von oben nach unten zu immer kleineren Oeffnungen gekörnt. In dem obersten Siebe A befindet sich eine schwere Metalllinse c, welche bei der Rotirung der Siebe nach allen Seiten hin bewegt wird und die Pulvermasse durch die Oeffnungen der Siebe treibt. Hierdurch entstehen Pulverkörner, welche in einer um eine Axe drehbaren Tonne sich aneinander abreiben, poliren, wodurch sie weniger hygroskopisch werden. Je nach der Benutzung macht man das Pulver grob- oder feinkörnig. Die Wirkung des Schiesspulvers beim Entzünden beruht darauf, dass die vorher festen Körper zum Theil in gasförmige übergehen und dann ein viel grösseres Volumen als vorher einnehmen. Der Schwefel dient zur Beförderung der Verbrennung, während die Kohle das Meiste zur Bildung der Gase beiträgt. Die Zersetzung, welche beim Verpuffen des Pulvers stattfindet, kann durch die Gleichung

Fig. 58.




$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 2N + 3CO_2$$

dargestellt werden. Die gasförmigen Produkte, welche durch ihre Ausdehnung die bewegende Kraft hervorbringen, wären also N und Kohlensäureanhydrid; der feste Rückstand, welcher zum Theil in dem Gewehr bleibt, Kaliumsulfid. Es folgt aus dieser Gleichung auch, dass aus 1 ccm Pulver, welches fast genau 1 g wiegt, etwas über 300 ccm (bei 0°) Gas entstehen, die bei der beim Verbrennen des Pulvers sich entwickelnden Wärme, welche man auf 3000° schätzt, den Raum von 3000 ccm einnehmen. Es dehnt sich also das Pulver im Augenblicke des Abbrennens gleichsam um das 3000fache aus.

Die Zersetzung ist übrigens in der That viel verwickelter. Die Pulverkohle enthält noch viel H und O, daher findet man in den gasförmigen Verbrennungsprodukten neben N, Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd, auch H und Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Wasser, während der Rückstand ausser Kaliumsulfid auch Kaliumsulfat, Kaliumsulfit, Kaliumhyposulfit und Kaliumcarbonat enthält.

**Kaliumcarbonat** (Kohlensaures Kali). a. Normales: $K_2CO_3$. Dieses Salz, welches unter dem Namen Potasche bekannt ist, wird aus der Asche der Landpflanzen dargestellt. Die Asche enthält die unorganischen Bestandtheile, welche die Pflanzen bei ihrem Wachsthum aus dem Boden aufgenommen haben; sie enthält theils Salze, die in den Pflanzensäften gelöst waren, theils Salze — die Carbonate — welche sich erst beim Verbrennen aus den Salzen von verschiedenen kohlenstoffhaltigen Säuren gebildet haben. Die Menge der Asche, welche beim Verbrennen von Pflanzen und Pflanzentheilen hinterbleibt, sowie die Zusammensetzung derselben, ist bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden. Z. B. es werden an Asche gewonnen:

| | | |
|---|---|---|
| aus dem Holz der Rothtanne . . . | 0,3 | Proc. |
| „ der Rinde „ „ . . . | 2,8 | „ |
| „ dem Holz „ Weisstanne . . | 0,3 | „ |
| „ der Rinde „ „ . . . | 3,3 | „ |
| „ dem Holz „ Buche . . . . | 0,4 | „ |
| „ der Rinde „ „ . . . . | 6,6 | „ |
| „ Pappelholz . . . . . . . . . | 0,8 | „ |
| „ Eichenholz . . . . . . . . . | 1,1 | „ |
| „ Rebenholz . . . . . . . . . | 3,7 | „ |
| „ Weizenstroh . . . . . . . . | 7,0 | „ |
| „ Kartoffelstroh . . . . . . . | 15,0 | „ |
| „ Tabaksblätter . . . . . . . | 25,0 | „ |
| „ Schachtelhalmen . . . . . . | 28,5 | „ |

Die löslichen Theile der Asche der Pflanzen sind vorzugsweise Carbonate, Sulfate und Chloride des Kaliums und Natriums; die unlöslichen Theile enthalten Calcium und Magnesium als Carbonat, Sulfat, Phosphat und Silicat, und ausserdem etwas von Eisen- und Mangan-Verbindungen.

Je nachdem der eine oder andere Bestandtheil in der Asche der Pflanzen vorwaltet, bezeichnet man dieselben geradezu als Alkalipflanzen (Kartoffeln, Runkelrüben), Kalkpflanzen (Klee, Erbsen), Kieselpflanzen (Gräser, Schachtelhalme), Phosphorpflanzen (Getreidearten).

In manchen, an Holz gesegneten Gegenden, wie in Amerika, Russland, in Ungarn und Siebenbürgen, pflegt man behufs der Gewinnung von Potasche Holz oder ganze Bäume zu verbrennen;

an anderen Orten wird die gelegentlich von Feuerungen erhaltene Asche gesammelt. Die Behandlung der rohen Asche beginnt mit dem Auslaugen in Bottichen mit doppelten Böden, Fig. 59, von denen der obere c durchlöchert und mit Stroh bedeckt ist. Zu dem Zwecke wird die befeuchtete Asche in den Bottich fest eingestampft und mit Wasser übergossen, während die Luft durch das Rohr b entweicht. Die Lauge wird durch einen unten angebrachten Hahn a von Zeit zu Zeit abgelassen. Hiebei bleiben neben Kohlentheilen die unlöslichen und ein Theil der schwer löslichen Verbindungen zurück. In der Regel bedient man sich mehrerer solcher Auslaugebottiche, die terassenförmig über einander aufgestellt sind und lässt die Lauge aus einem Bottich auf die Asche des anderen abfliessen, wo das Wasser wieder Salze löst und aus einem dritten oder vierten zuletzt gesättigt abläuft. Durch Abdampfen der Lauge in eisernen Pfannen erhält man einen Rückstand, welcher noch Wasser enthält und durch organische Beimengungen schmutzig dunkel gefärbt ist. Die letzte Operation ist das Calciniren, d. h. das Glühen der Potasche auf einem langen Herd eines Flammenofens, so, dass die heissen und brennenden Gase über die Potasche streichen, sie entwässern und deren organische Beimengungen verbrennen.

Fig. 59.




Fig. 60.

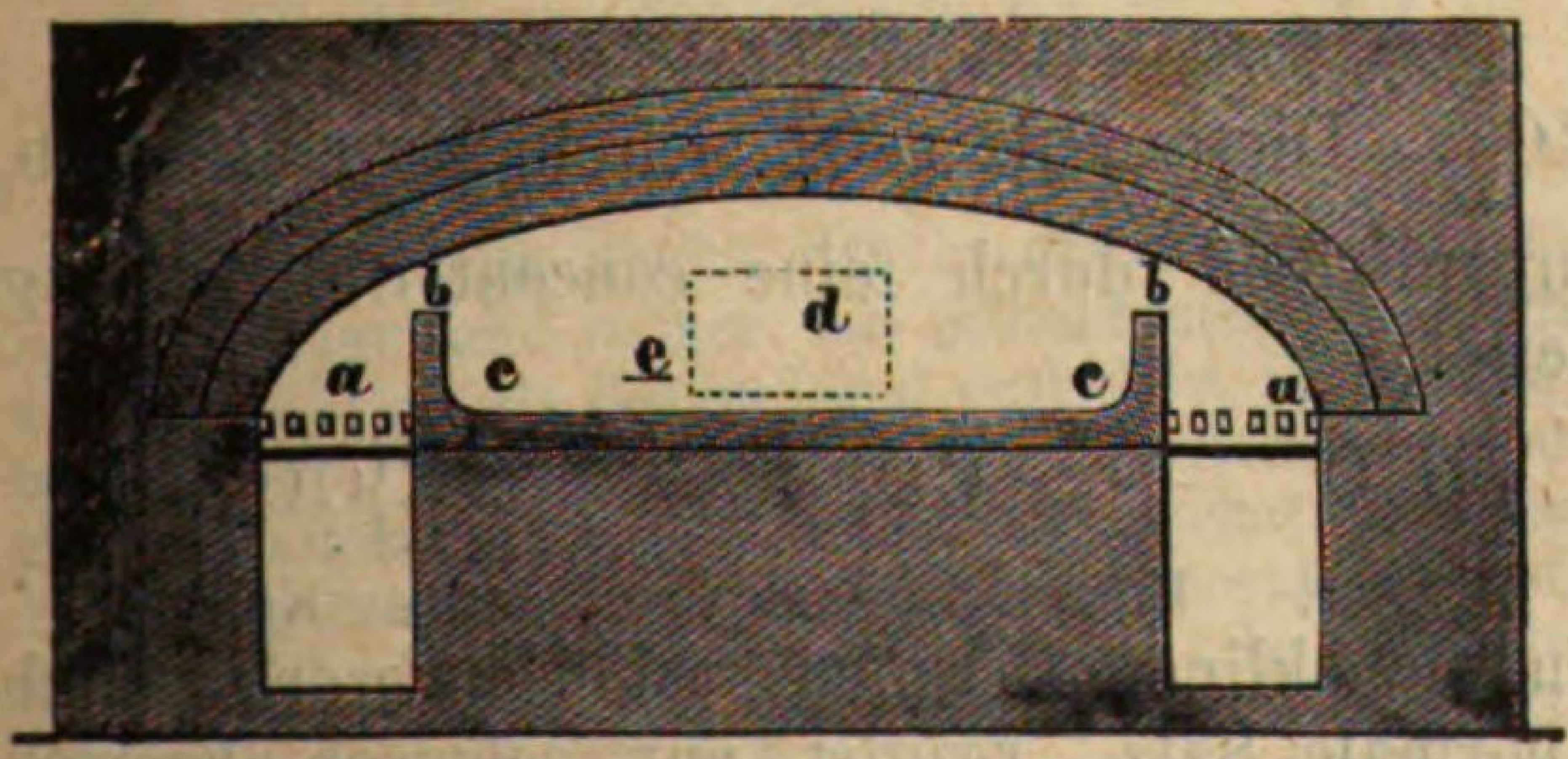



Fig. 60 veranschaulicht die Einrichtung eines solchen Flammenofens. Von den beiden Feuerungen a a streicht die Flamme von beiden Seiten über den Herd oder die Calcinirsohle c c und gelangt von dort entweder durch die Gichtöffnung oder Arbeitsöffnung d nach dem Rauchfang. Die eingetragene Masse knistert in Folge ihres Gehaltes an Sulfaten und Chlorüren, gibt hierauf in weissen Nebeln ihr Wasser ab, worauf die eigentliche Calcination beginnt. Die Masse geräth ins Rothglühen und es muss eine Schmelzung durch zweckmässige Regelung des Feuers vermieden werden, damit nicht etwa Kohlentheilchen eingeschlossen und der vollkommenen Verbrennung entzogen werden.

In der neueren Zeit stellt man Potasche aus dem aus dem sogenannten Abraumsalz des Stassfurter Steinsalzlagers gewonnenen Kaliumchlorid ganz in derselben Weise wie Natriumcarbonat aus Natriumchlorid dar (vgl. S. 245).

Die Potasche des Handels enthält 60—90 Proc. Kaliumcarbonat und bildet eine harte, spröde, blasige Masse, die zuweilen von Eisenoxyd braun, von Kaliumanganat blauroth, weissblau oder

grau gefärbt ist. Aus der Potasche erhält man ein für viele Zwecke genügend reines Kaliumcarbonat durch Auflösen derselben in dem 1½fachen kalten Wasser, wobei ihr die löslichen Bestandtheile entzogen werden, während die weniger löslichen und unlöslichen fremden Salze zurückbleiben. Durch Eindampfen der Lösung zur Trockne erhält man dann die gereinigte Potasche.

Um sich chemisch reines Kaliumcarbonat zu bereiten, glüht man saures Kaliumtartrat (Weinstein), ein Salz, welches sich durch Krystallisation leicht rein darstellen lässt. Dieses organische Salz zersetzt sich in der Hitze und hinterlässt einen schwarzen Rückstand, welcher aus Kohle und reinem Kaliumcarbonat besteht, derselbe, welcher zur Bereitung des metallischen Kaliums dient. Aus diesem Rückstand lässt sich das Kaliumcarbonat leicht auslaugen; man trennt die Kohle durch Filtration und verdampft die Lösung zur Trockne.

Das Kaliumcarbonat stellt eine weisse bröcklichte Masse dar, die schwieriger als Natriumcarbonat schmilzt und in der Weissgluth sich verflüchtigt. Ein Gemenge der beiden Salze in gleichen Moleculargewichten ist noch leichter schmelzbar, als Natriumcarbonat. Es ist sehr zerfliesslich und im Wasser leicht löslich ($^{112}/_{100}$ bei 20°). Die Lösung ist dickflüssig wie Oel und hat noch die meisten Eigenschaften der Kalilauge, aber in einem etwas milderen Grade, d. h. schmeckt uud reagirt stark basisch und wirkt etwas ätzend. Aus einer heiss bereiteten Lösung krystallisirt beim Erkalten in sehr zerfliesslichen Krystallen: $K_2CO_3 . 2aq$.

Die Anwendungen der Potasche sind im Allgemeinen dieselben wie die der Soda.

b. Saures: $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}CO_3$. Dieses Salz setzt sich in Krystallen ab, wenn man Kohlensäureanhydrid durch eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat leitet:

$$\underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} = \underset{\text{Saures Kalium.}}{2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}CO_3}.$$

Es krystallisirt in monoklinen Prismen, ist schwerer löslich im Wasser, als das normale Salz, reagirt nur schwach basisch und zersetzt sich unter Abgabe von Kohlensäureanhydrid, wenn es erhitzt, oder auch dessen Lösung nur auf 80° C. erwärmt wird.

**Kaliumsilicat** (Kieselsaures Kali). Schmilzt man 10 Kaliumcarbonat mit 15 Th. Quarz und 1 Th. Kohle, so erhält man Kalium- oder Kaliwasserglas, dessen Lösung wie die des Natriumwasserglases angewendet wird.

V. Erkennung. Mit Weinsäure im Ueberschuss versetzt, entsteht in nicht zu verdünnten Lösungen der Kaliumsalze ein krystallinischer Niederschlag von saurem Tartrat (Weinstein). Mit Platinchlorid versetzt, bildet sich ein krystallinischer gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid; die Abscheidung erfolgt

schneller auf Zusatz von Weingeist, in welchem diese Verbindung unlöslich ist. Das Doppelchlorid zersetzt sich beim Erhitzen, wobei Cl entweicht und Kaliumchlorid und schwammiges, metallisches Platin zurückbleiben. Wird eine Kaliumverbindung in der Weingeist- oder Löthrohrflamme verflüchtigt, so ertheilt sie diesen eine violette Färbung; das Spectrum dieser Flammen zeigt eine charakteristische rothe und eine blaue Linie.

VI. Entdeckung. Das Kalium wurde 1807 von Davy entdeckt und aus dem Kaliumhydroxyd dargestellt, indem er dasselbe durch einen kräftigen galvanischen Strom zersetzte. Kaliumhydroxyd, Salpeter und Potasche waren schon in den älteren Zeiten bekannt. Das Kaliumchlorat wurde 1786 von Berthollet, das Kaliumjodid 1812 von Gay-Lussac und das Wasserglas 1818 von J. N. Fuchs entdeckt.

## Rubidium. Rb. Caesium. Cs.

A. G. = 85,4; V. G. = 1,5. A. G. = 133; V. G. ?

Diese beiden Alkalimetalle finden sich sehr verbreitet, jedoch nur in sehr geringer Menge und immer im gebundenen Zustande, als Begleiter der anderen Alkalimetalle. So in einigen Mineralien, namentlich dem Lepidolith, in einigen Salzsoolen (reichlich in der Nauheimer und Dürkheimer), in den Rückständen der Salpeterraffinerien und in einigen Pflanzenaschen (daher auch in der Potasche). Das Rubidium ist silberweiss, sehr weich, schmilzt bei 38,5° und verhält sich gegen Wasser wie Kalium. Die Eigenschaften des Caesiums kennt man noch wenig; es ist das electropositivste aller bis jetzt bekannten Elemente. Die Verbindungen der beiden Metalle kommen in ihren Eigenschaften den Kaliumverbindungen sehr nahe. Beide Metalle wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff entdeckt und zwar in Folge ihrer sehr charakteristischen Spectrallinien. Rubidiumverbindungen geben zwei dunkelrothe, zwei indigoblaue und mehrere andere Linien. Das Spectrum des Caesiums ist durch zwei intensiv himmelblaue Linien charakterisirt.

## Lithium. Li.

A. G. = 7; V. G. = 0,6.

Das Lithium findet sich in der Natur sehr verbreitet, aber nur in geringer Menge und immer im gebundenen Zustande. Unter den Mineralien, welche Lithium als Bestandtheil enthalten, ist der Lepidolith (ein Silicat) das bekannteste. Geringe Mengen von Lithiumsalzen sind in einigen Mineralwässern und in einigen Pflanzenaschen (Tabaksasche) enthalten. Das Lithium wird durch Zerlegung des geschmolzenen Lithiumchlorids mittelst eines galvanischen Stromes dargestellt. Es ist silberweiss, weich, das leichteste der Metalle, schmilzt bei 180° und verhält sich gegen Wasser wie Natrium. Die Eigenschaften der Verbindungen sind denen der vorhergehenden Alkalimetalle ähnlich; nur ist das Hydroxyd, Carbonat und Phosphat schon viel schwerer im Wasser löslich und bildet das Lithium insoferne das Verbindungsglied der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle. Farblosen Flammen ertheilen die Lithiumverbindungen eine carminrothe Farbe und im Spectrum haben sie eine einzige rothe Linie zwischen den Frauenhofer'schen Linien B und C. Das Lithiumoxyd wurde 1817 von Arfvedson entdeckt; Davy stellte daraus 1818 das Metall dar, aber es blieben die Eigenschaften desselben so gut wie unbekannt, bis Bunsen und Mathiessen 1855 die vollständige Reindarstellung desselben gelang.

## Ammonium. Am.

Wir haben bereits bei Gelegenheit der Beschreibung des Ammoniaks (S. 149) erwähnt, dass das zusammengesetzte Radical

$NH_4$, welchem man das Zeichen Am giebt, die Rolle eines einwerthigen Metalls spielen kann und in seinem Verhalten dem Kalium und Natrium sehr nahe steht. Das freie Ammonium, d. h. ein Molecül Ammonium: $N_2H_8 = \left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\} = Am_2$, erhält man durch Behandlung von Ammoniumchlorid mit Kaliumammonium oder Natriumammonium in zugeschmolzenen Glasröhren bei niedriger Temperatur. Es soll eine blaue, metallisch glänzende Flüssigkeit darstellen, welche Quecksilber auflöst, aber ausserordentlich wenig beständig ist, auch bei niedriger Temperatur nur wenig Stunden sich unzersetzt hält und bei 12° sich rasch in Ammoniak und H zersetzt.

Eine Legirung des Ammoniums mit Quecksilber, das Ammoniumamalgam, erhält man durch Wechselzersetzung bei Einwirkung von Natriumamalgam*) auf eine concentrirte Lösung von Ammoniumchlorid:

$$\underset{\text{Natriumamalgam.}}{Hg_xNa} + \underset{\text{Ammoniumchlorid.}}{NH_4Cl} = \underset{\text{Natriumchlorid.}}{NaCl} + \underset{\text{Ammoniumamalgam.}}{xHg_xNH_4}$$

Das Quecksilber bläht sich, indem es das Ammonium aufnimmt, auf, wächst zu einer voluminösen grauglänzenden Masse in die Höhe, welche auf Wasser schwimmt. Nach kurzer Zeit aber bemerkt man schon den Geruch nach Ammoniak, indem sich das Amalgam zersetzt:

$$Hg_xNa = xHg + NH_3 + H.$$

**Ammoniumoxyd**: (Ammon) $(NH_4)_2O$ und **Ammoniumhydroxyd**: $(NH_4)OH$. Beide Verbindungen sind hypothetisch, sind nie dargestellt worden, wenngleich wir die letztere in der Ammoniakflüssigkeit existirend annehmen dürfen, denn die Auflösung des Ammoniaks in Wasser hat in Bezug auf Reaction und Verhalten gegen Säuren ganz ähnliche Eigenschaften wie die des Kalium- und Natriumhydroxyds.

**Ammoniumsulfid**: $(NH_4)_2S$ und **Ammoniumhydrosulfid**: $(NH_4)SH$. Mischt man in niedriger Temperatur 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas und 4 Vol. trocknes Ammoniakgas zusammen, so entsteht Ammoniumsulfid; mischt man dagegen gleiche Volumen Schwefelwasserstoff und Ammoniakgas, so erhält man Ammoniumhydrosulfid. Beide Verbindungen wendet man nur in wässriger Lösung an, die man darstellt, indem man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in verdünnte Ammoniakflüssigkeit leitet; es entsteht zunächst Ammoniumhydrosulfid:

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniumhydrosulfid.}}{(NH_4)SH}$$

---

*) Natriumalgam erhält man, indem man Quecksilber mit wenig Natrium in einem engen Reagensgläschen erwärmt, wobei sich beide unter Feuererscheinung, je nach der Menge des zugesetzten Natriums zu einem mehr oder weniger festen Körper sich verbinden.

Fügt man zu diesem Ammoniumhydrosulfid eine der angewandten gleiche Menge Ammoniak hinzu, so wandelt sich dasselbe in Ammoniumsulfid um.

$$\underset{\text{Ammoniumhydrosulfid.}}{NH_4)SH} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniaksulfid.}}{(NH_4)_2S}$$

Die Lösungen dieser Sulfide sind anfangs fast farblos, werden aber nach einiger Zeit dunkelgelb, unter Abdunstung von Ammoniak und Bildung von Polyammoniumsulfiden. Viele Metalle werden durch sie aus ihren Lösungen als Sulfide gefällt; ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst einige gefällte Sulfide unter Bildung von Sulfosalzen. Sie werden desshalb unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie zur Erkennung und Scheidung der Metalle angewendet.

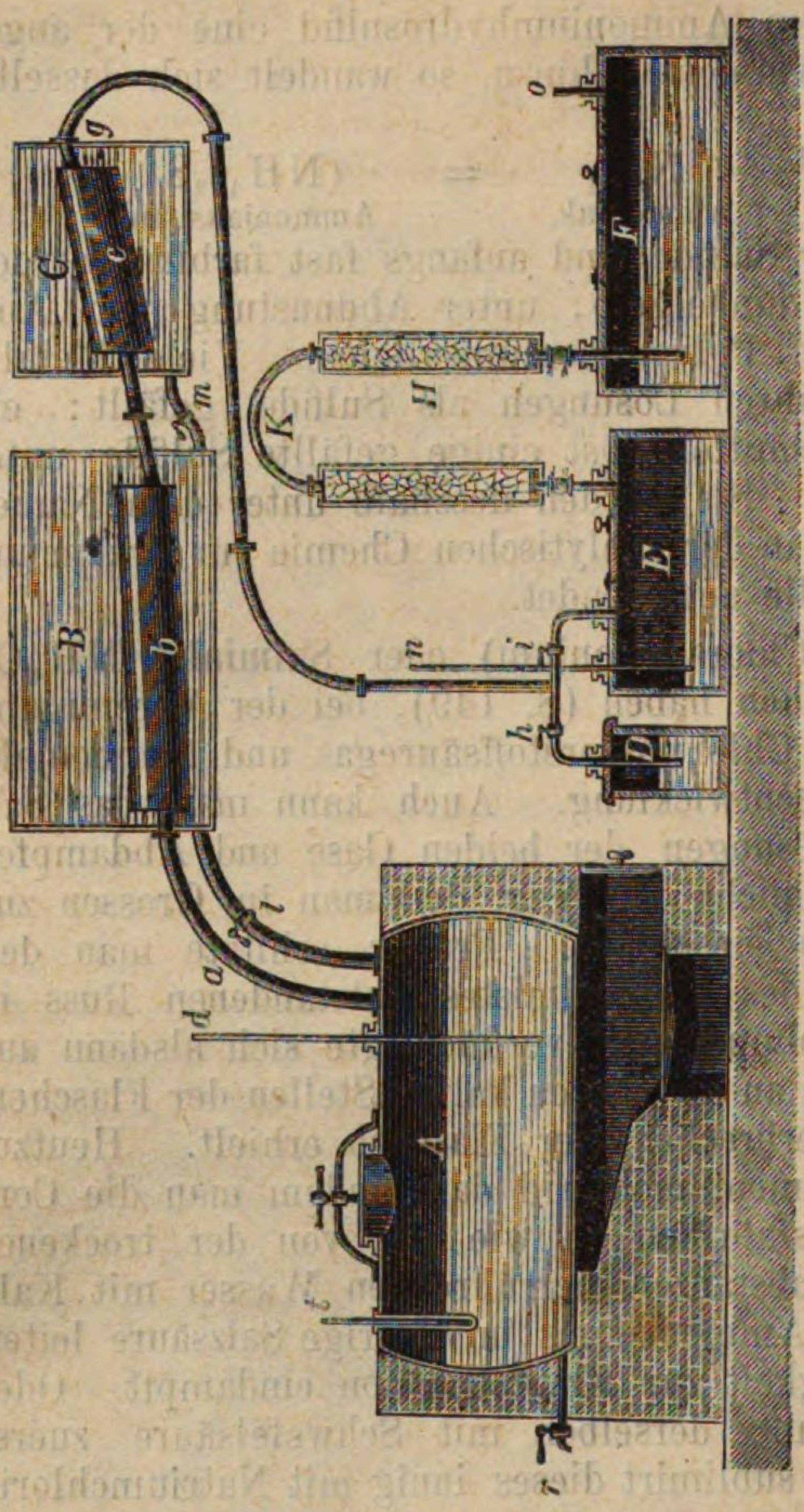
**Ammoniumchlorid** (Chlorammonium) oder **Salmiak**: $NH_4Cl$, bildet sich, wie wir gesehen haben (S. 149), bei der Vereinigung von gleichen Volumnen Chlorwasserstoffsäuregas und Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung. Auch kann man das Salz durch Vermischen der Lösungen der beiden Gase und Abdampfen darstellen; doch ist dies nicht der Weg, den man im Grossen zur Darstellung dieses Salzes einschlägt. Früher erhitzte man den durch die Verbrennung des Kameelmistes entstandenen Russ in Glasgefässen, das Ammoniumchlorid verflüchtigte sich alsdann aus demselben und sublimirte an die oberen kalten Stellen der Flaschen, von wo man es durch Zerbrechen der Flaschen erhielt. Heutzutage stellt man das Ammoniumchlorid dar, indem man die Condensationswasser der Gasfabriken, sowie die von der trockenen Destillation thierischer Substanzen herrührenden Wasser mit Kalk destillirt, das auftretende Ammoniakgas in wässrige Salzsäure leitet, und die erhaltene Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft. Oder man stellt durch Sättigung derselben mit Schwefelsäure zuerst Ammoniumsulfat dar und sublimirt dieses innig mit Natriumchlorid gemengt:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2NH_4Cl,$$

wobei Salmiak sich verflüchtigt und condensirt, während Natriumsulfat zurückbleibt.

Der zur Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniakflüssigkeit oder Salmiak dienende Apparat Fig. 61 besteht aus dem Kessel A, den Vorwärmern B und C, welche durch Condensationsröhren a b und c erwärmt werden, welche letztere durch Rohr g mit den Absorptionsgefässen D E F die durch Filter H und Rohr K verbunden sind, communiciren. Die Vorwärmer B, C sind mit einander durch Rohr m, mit dem Kessel A durch l verbunden und es kann, nachdem A entleert ist, eine neue Füllung von B und C aus bewirkt werden durch Oeffnung der sonst geschlossenen Hähne bei l und m. Ist A mit Gaswasser versehen, so gibt man gelöschten Kalk hinzu, giesst in das Bleigefäss Salzsäure, in die Gefässe E, F Wasser und setzt nun die Gasfilter H ein, die mit Holzkohle beschickt sind, um von den aus E kommenden Gasen die letzten Antheile brenzlicher Stoffe aufzunehmen. Wird nun der Kessel A geheitzt, so gehen die Gase mit Wasserdampf gemischt durch a b c g und wenn Hahn h geschlossen, i dagegen geöffnet ist, nach E K H F. Aus den Condensationsröhren b c fliesst das condensirte Wasser in den Kessel zurück.

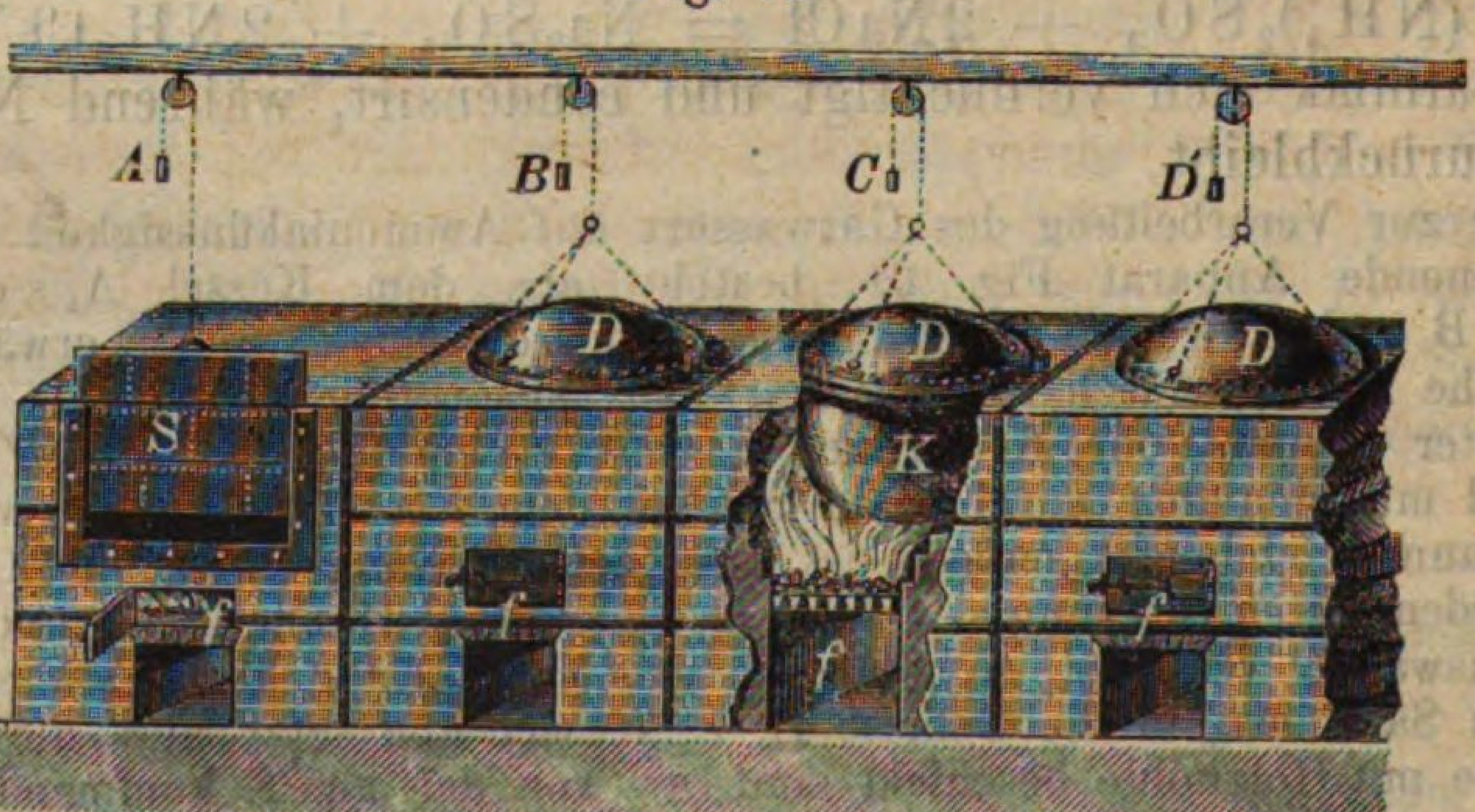
Fig. 61.



Ist in letzterem die Temperatur auf 94° gestiegen, so wird Hahn i geschlossen, h geöffnet und das Gas streicht nun aus g in das mit Säure gefüllte Gefäss D. Jetzt setzt man rasch neue Filter H ein, schliesst Hahn h und lässt das Gas durch i nach E K H F treten. Die Filter H werden in derselben Weise noch dreimal gewechselt, und wenn alles Ammoniak abdestillirt ist, der Kessel entleert und aus den Vorwärmern B und C wieder gefüllt und die Operation von Neuem begonnen. d in A und n in E sind gläserne Sicherheitsröhren. Will man nur Salmiak darstellen, so leitet man die Gase statt in Wasser in das mit Salzsäure gefüllte Gefäss.

Die Sublimation wird in dem durch Fig. 62 dargestellten Apparate vorgenommen. Man bringt in die Kessel K das Gemenge von Ammoniumsulfat und Natriumchlorid, erwärmt sie vorsichtig, legt dann auf den Kesselrand einen Lehmring und drückt in diesen einen Deckel von Gusseisen D von der Form eines Uhrglases. Das Feuer wird nun verstärkt, wodurch der Salmiak an die Deckel sublimirt. Der aus den Deckeln ge-

Fig. 62.




nommene Salmiak wird in dem mit Schieberthür verschliessbaren Luftbade S getrocknet.

Das so dargestellte Ammoniumchlorid stellt entweder ein weisses Krystallpulver, oder durch Sublimation erhalten, eine durchscheinende, zähe, weisse Masse von faserig krystallinischem Gefüge dar. Es krystallisirt in kleinen, regulären Octaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisirbarkeit des sublimirten Ammoniumchlorids bedingt ist. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig und unzersetzt, ohne zu schmelzen und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; stark erhitzt, zerfällt sein Dampf in Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Ammoniumchlorid verbinden. (Dissociation, vgl. S. 155.) Es schmeckt salzig und scharf und löst sich leicht in Wasser ($^{37}/_{100}$ in kaltem, $^{89}/_{100}$ in kochendem), unter starker Temperaturerniedrigung; in Alkohol ist es unlöslich.

Das Ammoniumchlorid findet Anwendung in der Medicin, dient zur Darstellung anderer Ammoniumverbindungen, zu Kältemischungen, zum Löthen, sowie beim Verzinnen und Verzinken des Kupfers, Eisens und Messings und endlich in der Färberei und Zeugdruckerei.

**Ammoniumsulfat** (Schwefelsaures Ammon): $(NH_4)_2SO_4$, wird im Grossen durch Sättigen der Theerwässer der Gasfabriken mit Schwefelsäure gewonnen. Man reinigt es, indem man es zur Zerstörung organischer Verunreinigungen gelinde erhitzt und von Neuem krystallisiren lässt. Das Ammoniumsulfat bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche rhombische Krystalle, welche isomorph mit Kaliumsulfat sind. Es lässt sich bis zu einer Temperatur von 180° unzersetzt erhitzen, über diese Temperatur hinaus zerfällt es und verwandelt sich, wenn man es hinreichend erhitzt, vollständig in flüchtige Produkte. Es ist das billigste der Ammoniumsalze und dient zur Darstellung anderer Ammoniumverbindungen und zur Düngung der Felder.

**Ammoniumnitrat** (Salpetersaures Ammon): $(NH_4)NO_3$, findet sich in geringer Menge im Regenwasser. Es wird dargestellt, indem man Ammoniak oder Ammoniumcarbonat mit Salpetersäure sättigt und die Lösung langsam eindampft. Es krystallisirt in rhombischen, dem Salpeter ähnlichen Prismen, die 12% Krystallwasser enthalten, sich in Wasser sehr leicht lösen ($\frac{135}{100}$ bei 20°) und schon beim Liegen an der Luft feucht werden. Die bei seiner Lösung in Wasser entstehende Temperaturerniedrigung ist beträchtlich, daher es zu Kältemischungen Anwendung findet. In der Hitze zerfällt das Ammoniumnitrat in Wasser und Stickoxidul (vgl. S. 157).

**Ammoniumnitrit** (Salpetrigsaures Ammon): $(NH_4)NO_2$, kommt in kleiner Menge in der Luft vor. Es bildet sich bei langsamer Oxydation oxydirbarer Körper bei Gegenwart von Wasser, und beim Verbrennen organischer Stoffe an der Luft. Künstlich erhält

man es durch Wechselzersetzung aus Silbernitrit und Salmiak. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und N (vgl. S. 147).

**Ammoniumcarbonat** (Kohlensaures Ammon). a. Normales: $(NH_4)_2CO_3$, ist nur in Lösung bekannt.

b. Zweifach saures: $\left.\begin{matrix}H\\(NH_4)\end{matrix}\right\}CO_3$. Dieses Salz scheidet sich in farblosen Prismen ab, wenn man Kohlensäureanhydrid in concentrirte Ammoniakflüssigkeit leitet. Es findet sich in grossen Krystallen im Guano von Patagonien. Es ist ziemlich beständig.

c. Anderthalbfachsaures: $\left.\begin{matrix}H_2\\(NH_4)_4\end{matrix}\right\}(CO_3)_3$, erhält man, wenn man eine Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit sättigt. Es bildet höchst unbeständige Krystalle. Das Ammoniumcarbonat des Handels ist ein saures Anhydrosalz, es ist anderthalbfachsaures Carbonat minus Wasser:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\(NH_4)_4\end{matrix}\right\}(CO_3)_3 - H_2O = (NH_4)_4C_3O_8.$$

Letzteres Salz, kurzweg Ammoniumsesquicarbonat (anderthalb-kohlensaures Ammon) genannt, wird vielfach im Grossen in mehr oder weniger reinem Zustande als Nebenprodukt gewonnen. Man erhält es, verunreinigt mit brenzlichem Oel, bei der trocknen Destillation von Knochen, Hirschhorn, Steinkohlen und anderen stickstoffhaltigen organischen Substanzen. Da man früher zur Darstellung dieses Salzes vorzugsweise Hirschhorn anwendete, so führt dieses Salz jetzt noch häufig den Namen Hirschhornsalz. Durch wiederholte Sublimation wird das Salz reiner. Gewöhnlicher noch stellt man den Körper durch Sublimation eines Gemenges von Calciumcarbonat (Kreide) und Ammoniumsulfat dar, wobei Wasserdampf und Ammoniak entweicht.

$$\underset{\text{Ammoniumsulfat}}{3(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Calcium-carbonat}}{3CaCO_3} = \underset{\text{Calcium-sulfat}}{3CaSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\text{Ammonium-sesquicarbonat.}}{(NH_4)_4C_3O_8}$$

Das Sesquicarbonat des Handels bildet weisse, durchscheinende, dichte und harte Stücke, welche stark nach Ammoniak riechen, was daher kommt, dass das Salz der Luft ausgesetzt eine langsame Zersetzung erleidet, wobei unter Bildung des zweifach sauren Salzes und Verwitterungserscheinung Ammoniak abdunstet. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich. Kochendes Wasser und Alkohol zersetzen es in normales Ammoniumcarbonat und in Kohlensäureanhydrid, das entweicht. Schon bei gelinder Wärme verflüchtigt es sich vollständig und unzersetzt. Es wird in der Medicin sowie in der Kuchenbäckerei statt der Hefe zum Auftreiben des Teiges angewendet; in Lösung dient es als Fleckenwasser.

**Natriumammoniumphosphat**: $\left.\begin{matrix}H\\NH_4\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$. Dieses Salz kann

man durch Abdampfen von gefaultem Harn, in dem es in reichlicher Menge vorhanden ist, gewinnen. Gewöhnlich stellt man es aber dar, indem man 6,6 Th. krystall. Natriumphosphat mit 1 Th. Ammoniumchlorid in 2 Th. Wasser unter Erwärmen löst; beim Erkalten krystallisirt das Salz mit 4 aq. in monoklinen Krystallen aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmer Lösung wird es rein erhalten. Es verliert beim gelinden Erwärmen das Krystallwasser und geht bei höherer Temperatur unter Verlust von Wasser in Natriummetaphosphat über, welches ein klares Glas bildet, das wie das Boraxglas die Eigenschaft besitzt, Metalloxyde aufzulösen und dadurch eine charakteristische Färbung anzunehmen. Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen angewendet.

Alle Ammoniumverbindungen verflüchtigen sich in der Hitze entweder unzersetzt oder unter Zersetzung. Viele verlieren beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung einen Theil ihres Ammoniaks. Mit Kalium-, Natrium- oder Calciumhydroxyd erhitzt entwickeln sie Ammoniak (vgl. S. 157). Sie geben mit Platinchlorid einen krystallinisch gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Dieses unterscheidet sich von dem ihm ähnlichen Kaliumplatinchlorid dadurch, dass es sich beim Erhitzen unter Entwicklung weisser Nebel von Salmiak zersetzt, wobei nur metallisches Platin hinterbleibt.

Berzelius stellte 1809 das Ammonium in Verbindung mit Quecksilber dar und entwickelte die Ammoniumtheorie, nachdem dieselbe bereits früher von Ampère versucht war. Von den Ammoniumsalzen oder den Ammoniaksalzen, wie man sie oft nennt, ist das Ammoniumchlorid (Salmiak) und Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz) seit den ältesten Zeiten bekannt.

## §. 49. Calciumgruppe oder Gruppe der Erdalkalimetalle.

(Zweiwerthige Metalle.)

Die hieher gehörigen Metalle Calcium, Strontium und Barium*) sind schwerer als Wasser, haben grosse Neigung, sich mit O zu verbinden und zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Oxyde heissen seit langer Zeit alkalische Erden, weil sie in ihren Eigenschaften sich einerseits den Oxyden der Alkalimetalle, andererseits aber den eigentlichen Erden (Oxyde der Metalle der Alumiumgruppe) anschliessen; sie sind weder durch C noch H reducirbar. Mit Wasser vereinigen sich dieselben unmittelbar zu Hydroxyden, den caustischen alkalischen Erden, welche nach den Hydroxyden der Alkalimetalle die kräftigsten Basen sind. Die Löslichheit ihrer Hydroxyde in Wasser ist weit geringer als die der Alkalihydroxyde und nimmt

*) Zu dieser Gruppe wurde bislang auch das Magnesium gerechnet.

vom Hydroxyd des Bariums bis zu dem des Calciums stufenweise ab. Im Gegensatze hiezu nimmt die Löslichkeit der Sulfate vom unlöslichen Sulfat des Bariums bis zu dem des Calciums gradweise zu. Die normalen Carbonate und Phosphate sind in Wasser unlöslich.

## Calcium. Ca.

A. G. = 40 ; V. G. = 1,58.

I. Vorkommen. Das Calcium findet sich als solches in der Natur nicht, dagegen kommt es in Form von Salzen, vorzugsweise als Carbonat, Sulfat, Phosphat und Silicat in grossen Quantitäten und sehr verbreitet in allen drei Naturreichen vor.

II. Darstellung und Eigenschaften. Das Calcium erhält man durch Electrolyse des geschmolzenen Chlorides oder durch Erhitzen des Jodides mit Natrium als ein hellgelbes Metall, das sich an trockener Luft längere Zeit unverändert hält, an feuchter dagegen sich schnell mit einem Ueberzug von Calciumhydroxyd bedeckt. Es zersetzt das Wasser wie das Natrium, schmilzt in der Rothgluth und verbrennt alsdann mit lebhafter Feuerscheinung.

III. Verbindungen.

### a. Oxyde.

Das Calcium verbindet sich mit dem O in zwei Verhältnissen zu Calciumoxyd: CaO und zu Calciumdioxyd oder Calciumsuperoxyd: $CaO_2$; die letztere Verbindung besitzt jedoch nur geringe Beständigkeit und ist nur unvollständig bekannt.

**Calciumoxyd**: CaO und **Calciumhydroxyd**: $Ca(OH)_2$. Das Calciumoxyd, gewöhnlich Kalk, auch Aetzkalk oder gebrannter Kalk genannt, erhält man durch Glühen des reinen Carbonats, z. B. des weissen Marmors, wobei Kohlensäureanhydrid ausgetrieben wird und Kalk zurückbleibt:

$$\underset{\text{Calciumcarbonat.}}{GaCO_3} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2} + \underset{\text{Calciumoxyd.}}{CaO}$$

Wegen der ausgedehnten Anwendung des gebrannten Kalks wird dieser im Grossen durch Glühen von Kalksteinen (Calciumcarbonat) in den sogenannten Kalköfen dargestellt.

Fig. 28 stellt einen Kalkofen der einfachsten Art dar. Er zeigt einen eiförmigen Feuerraum, der mit feuerfesten Backsteinen ausgemauert ist. Ueber dem Roste oder der Sohle des Ofens baut man zuerst mit den grössten Kalksteinen eine Art Gewölbe a, welches die ganze Füllung des Ofens, die man von oben einbringt, zu tragen hat. Ist der Ofen gefüllt, so zündet man unten zuerst Reisig an, später wendet man kräftigeres Brennmaterial an und steigert die Hitze bis nahe zum Weissglühen, und sobald die oberen Steine bei b gargebrannt sind, was gewöhnlich nach drei Tagen erfolgt, lässt man den Ofen auskühlen, um ihn später auszuräumen.

Da bei diesen periodischen Kalköfen durch das Anheizen und Erkalten viel Wärme verloren geht, so wendet man häufig continuirliche Oefen an, welchen man folgende Einrichtung gibt. Der Schachtofen, Fig. 29, wird ganz mit Kalksteinen angefüllt, die durch seitlich angebrachte Herde er-

hitzt werden. Diese Herde befinden sich 6 bis 7 Fuss vom Boden; d ist der Aschenfall, den man bei c entleert. Die Schüröffnung a ist geschlossen, aber durch den Canal b tritt die Luft ein. Der gebrannte Kalk wird durch schwach geneigte Oeffnungen an der Sohle des Schachtes bei f herausgezogen, und zum Ersatz desselben neuer Kalkstein oben aufgegeben. In dieser Weise geht das Brennen des Kalks unausgesetzt fort.

Fig. 63.

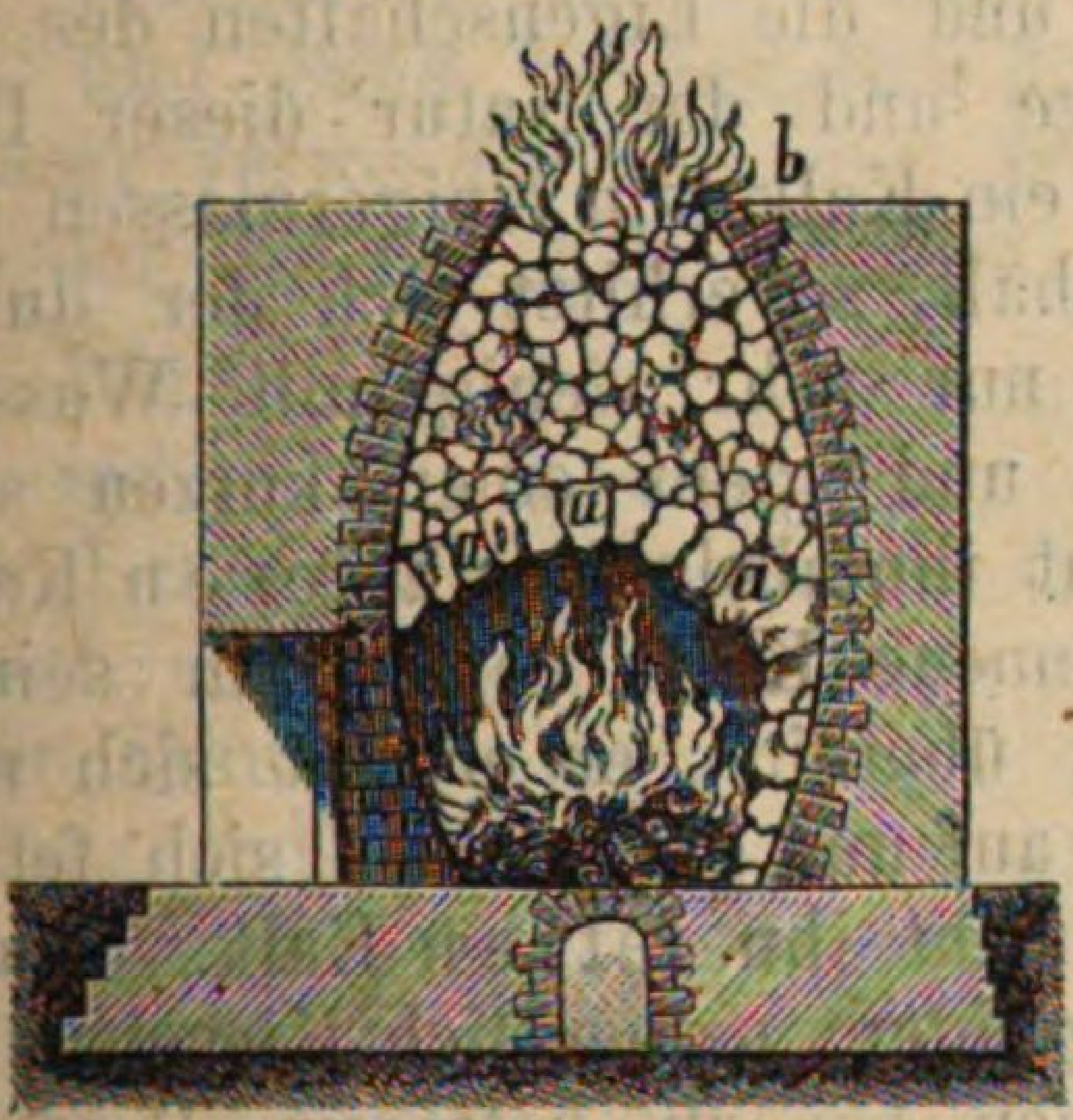
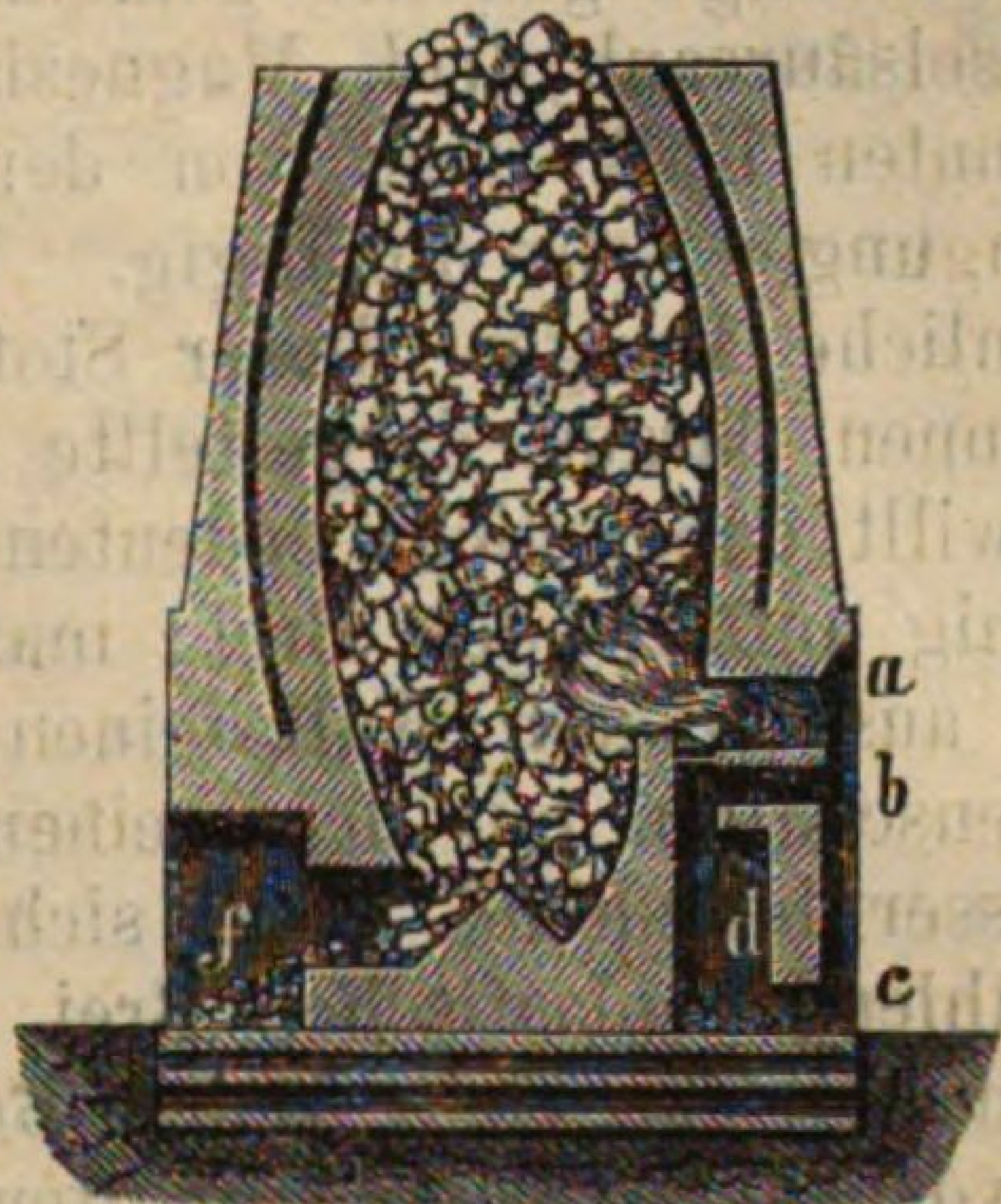



Fig. 64.




Der Kalk bildet eine ziemlich harte, weisse Masse von der Gestalt der gebrannten Stücke. Er ist einer der feuerbeständigsten Körper und lässt sich durch keine erreichbare Hitze schmelzen, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäureanhydrid an, zerfällt dabei zu einem feinen weissen Pulver, giebt aber das anfangs aufgenommene Wasser allmählig unter Austausch gegen Kohlensäureanhydrid wieder ab und hinterlässt zuletzt normales Calciumcarbonat. Man muss ihn desshalb wohlverschlossen aufbewahren. Besprengt man Kalk mit Wasser, so bläht er sich stark auf, bekommt unter eigenthümlichen Geräusche Risse und zerfällt unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einem feinen Pulver, dem Calciumhydroxyd; diese Operation nennt man gewöhnlich das Löschen des Kalks und das Produkt heisst daher auch gelöschter Kalk. Wird beim Löschen des Kalkes mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydroxydes erforderlich ist, so löst dieses etwas Calciumhydroxyd auf und bildet mit dem ungelösten Calciumhydroxyd mehr oder weniger breiige oder flüssige Massen, den Kalkbrei oder die Kalkmilch. Lässt man Kalkmilch eine Zeit lang ruhig stehen, so setzt sich das ungelöste Calciumhydroxyd ab und man hat daher über demselben eine gesättigte Lösung von Calciumhydroxyd, das Kalkwasser. Es enthält aber nie viel Kalk, denn 700 Th. Wasser lösen erst 1 Th. Calciumhydroxyd. Das Kalkwasser schmeckt und reagirt stark basisch, zieht an der Luft schnell Kohlensäureanhydrid an und überzieht sich mit einer feinen Haut von Calciumcarbonat, welche, nachdem sie eine gewisse Dicke erreicht hat, niederfällt,

worauf eine neue Haut entsteht und diess wiederholt sich so lange, bis alles Calciumhydroxyd in Calciumcarbonat verwandelt ist. Zuckerlösung löst eine bedeutende Menge Kalk auf. Das Calciumhydroxyd zerfällt schon bei schwacher Glühhitze in Wasser und Kalk.

Der in den Kalkbrennereien dargestellte Kalk enthält alle Verunreinigungen des gemeinen Kalksteins, wie Eisenoxyd, Thon, Kieselsäureanhydrid, Magnesia etc. und die Eigenschaften des gebrannten Kalks sind von der Menge und der Natur dieser Beimengungen sehr abhängig. Wenn ein Kalkstein einigermassen ansehnliche Mengen dieser Stoffe enthält, so erhitzt sich der durch Brennen daraus dargestellte Kalk nur sehr wenig mit Wasser, schwillt dabei nicht bedeutend auf und giebt einen kurzen sich körnig anfühlenden Brei; man nennt ihn alsdann *mageren* Kalk. Der aus reineren Kalksteinen gewonnene Kalk kommt in seinen Eigenschaften mit dem reinen Kalk überein; er erhitzt sich mit Wasser bedeutend, bläht sich stark auf und giebt einen sich fettig anfühlenden plastischen Brei, man nennt ihn *fetten* Kalk. Kalksteine, welche viele fremde Beimengungen, namentlich Kieselsäureanhydrid und Thon enthalten, geben bei zu heftigem Brennen Kalk, welcher sich mit Wasser nicht löscht und *todtgebrannter* Kalk genannt wird; die Ursache davon ist die Vereinigung des Kieselsäureanhydrids und der Bestandtheile des Thons mit dem Kalk zu Verbindungen, welche mit Wasser keinen Brei geben.

Die Anwendung des Kalks ist eine sehr mannigfaltige. Er dient zur Darstellung vieler chemischen Präparate, in der Gerberei zum Enthaaren der Häute, in der Färberei, Bleicherei, Seifesiederei, zum Reinigen des Leuchtgases, zum Reinigen der Luft, welche viel Kohlensäureanhydrid enthält, wie zum Trocknen der Luft in geschlossenen Räumen, als Poliermittel (Wienerkalk), zu Kitten u. s. w. Seine wichtigste Anwendung aber ist die zur Bereitung von *Mörtel*. Derselbe ist eine aus Kalk, gewissen anderen Mineralsubstanzen und Wasser bereitete, allmählig erhärtende Masse, welche theils zur Verbindung der Bausteine, theils zum Abputz etc. dient. Man unterscheidet Luftmörtel und Wassermörtel.

*Luftmörtel*. Man erhält ihn, indem man den gebrannten Kalk mit ungefähr $1/3$ seines Gewichts Wasser übergiesst und 1 Vol. des entstandenen Kalkbreies mit etwa 2—3 Vol. Sand innig mengt. Das Festwerden des Mörtels, welches nur bei langsamen Austrocknen erfolgt, beruht darauf, dass das beim Verdunsten des Wassers zurückbleibende Calciumhydroxyd aus der Luft Kohlensäureanhydrid anzieht und zuerst in basisches und dann in normales Calciumcarbonat übergeht, welches mit den eckigen Sandkörnchen wie mit den Bausteinen in innige Adhäsion tritt. Der Zusatz von Sand hat hauptsächlich den Zweck, das starke Zusammenschwinden des Kalkbreis beim Austrocknen zu verhindern.

Durch die nur ganz allmählig vor sich gehende Verwandlung des Calciumhydroxydes in Calciumcarbonat erklärt sich der Umstand, dass frisch mit Mörtel geputzte Wände von Wohnzimmern, sobald sie zum ersten Male bezogen werden, mit Feuchtigkeit beschlagen, selbst wenn sie scheinbar ganz trocken waren. Das beim Athmen ausgeschiedene Kohlensäureanhydrid verbindet sich nämlich mit dem Calciumhydroxyd oder basischen Calciumcarbonat, wodurch eine äquivalente Menge Wasser ausgeschieden wird. Der aus Kalkbrei und Sand hergestellte Mörtel kann nicht zu Bauten unter Wasser verwendet werden, da das Wasser Calciumhydroxyd löst und der Mörtel nicht erhärtet.

Wassermörtel (hydraulische Mörtel). Man bereitet ihn, indem man gewisse magere 20 bis 30 Procent Kieselsäureanhydrid und Thon (Aluminiumsilicat) enthaltende Kalksteine schwach brennt, die gebrannten Steine (hydraulischer Kalk, Cement) unter Stampfen pulvert und dann mit Wasser allein oder mit Wasser und Sand mischt. Reiner Mörtel erhärtet sich schnell an der Luft, bekommt aber Risse, was man durch Sandzusatz vermeidet. Unter Wasser erfolgt das Erhärten sowohl des reinen als des mit Sand gemengten Mörtels langsamer, gleichförmiger ohne Risse und Spalten; er eignet sich daher ganz vorzüglich zu Wasserbauten. Durch das Brennen erleidet der in dem hydraulischen Kalkstein enthaltene Thon dieselbe Veränderung, die ein Silicat erleidet, wenn wir dasselbe mit Natriumcarbonat aufschliessen. Es bildet sich Calciumaluminat und Calciumsilicat, welche die Fähigkeit besitzen, unter Aufnahme von Wasser zu einem steinähnlichen Doppelsilicat zu erhärten. Die Bildung dieses Silicates ist die Ursache der Erhärtung des Wassermörtels. Die Entstehung desselben wird durch die Anwesenheit von Alkalisilicaten sehr begünstigt, denn diese zerlegen sich mit dem Calciumhydroxyd, geben die Kieselsäure an das Calcium ab und gehen in Lösung.

Ein anderes Verfahren, Wassermörtel darzustellen, besteht darin, dass man gewöhnlichen Kalkbrei mit einem Zuschlag vermengt, welcher ihm die Eigenschaft ertheilt, unter Wasser zu erhärten. Dieser Zuschlag ist entweder ein natürlich vorkommendes in Salzsäure lösliches Aluminiumsilicat, wie z. B. der Trass- oder Duckstein aus dem Brohlthale am Rhein, die Puzzuolanerde bei Neapel, oder er wird künstlich dargestellt, wozu es eine Menge Vorschriften giebt.

Der Wassermörtel findet auch zu Luftbauten Verwendung, da er durch seine Festigkeit wie Undurchdringlichkeit für Wasser oft bedeutende Vortheile gewährt.

Ausser zur Bereitung des Wassermörtels dient der hydraulische Kalk zur Darstellung künstlicher Bausteine, wasserdichter Behälter, Haustreppen, Flurbelege, Ornamente, Dachplatten u. dgl. m.

### b. Sulfide.

Das Calcium geht mit dem S mehrere Verbindungen ein, welche den Schwefelverbindungen des Kaliums ähnlich sind.

**Calciumsulfid**: $CaS$ und **Calciumhydrosulfid**: $Ca(SH)_2$. Das Calciumsulfid erhält man durch Glühen von Calciumsulfat mit C als eine gelblichweise Masse, welche sich beim Behandeln mit Wasser in Calciumhydrosulfid umsetzt:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2.$$

Calciumhydrosulfid erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei als eine graue, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Masse. Es wird angewendet um die Haare von der thierischen Haut wegzubeitzen.

**Calciumpolysulfide** werden durch Erhitzen eines Gemenges von Calciumhydroxyd und S für sich oder mit Wasser wie die entsprechenden Kaliumpolysulfide erhalten. Die Kalkschwefelleber wird als Badezusatz gebraucht.

### c. Salze.

**Calciumchlorid** oder **Chlorcalcium**: $CaCl_2$, entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Calciumcarbonat, wird aber in der Regel nicht absichtlich dargestellt, sondern als Nebenprodukt bei der Darstellung des Kohlensäureanhydrids, des Ammoniaks etc. gewonnen. Es krystallisirt aus seiner Auflösung in grossen, gestreiften, farblosen prismatischen Krystallen: $CaCl_2 . 6$ aq., die sehr zerfliesslich, im Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung ungemein löslich sind, und scharf salzig bitter schmecken. Beim Vermischen mit Schnee bringt es eine Kälte von $-48^0$ hervor. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, schäumt weiterhin auf und gibt 4 Molecüle Wasser ab, während eine poröse, weisse (bei käuflichem Calciumchlorid braune) Masse zurückbleibt, die man in U förmige und andere Röhren füllt, um Gase, die man hindurch leitet, von allem Wasserdampf zu befreien. In der Rothglühhitze wird auch der Rest des Wassers abgegeben und das Calciumchlorid schmilzt. Man giesst es auf Platten aus und benutzt es, um manchen Flüssigkeiten das anhängende Wasser zu entziehen, indem man sie damit digerirt. Das geschmolzene Salz löst sich in Wasser unter Erwärmen. Auch im Alkohol ist das Calciumchlorid löslich.

Ausser den erwähnten Anwendungen dient das Salz in der Lithographie, um das Feuchtbleiben der Steine, beim Modelliren, um das Feuchtbleiben des Thones zu bezwecken.

**Calciumfluorid** oder **Fluorcalcium**: $CaFl_2$, findet sich in der Natur als Flussspath in grossen Würfeln und Octaëdern und in krystallinischen Massen, theils farblos, theils mannigfaltig und lebhaft gefärbt. Der Flussspath ist im Wasser sehr wenig löslich, ist leicht schmelzbar und phosphorescirt sowohl beim Erhitzen, als auch durch Insolation. Er ist das Rohmaterial zur Darstellung

aller Fluorverbindungen; wegen seiner leichten Schmelzbarkeit dient er öfters als Zuschlag oder Fluss beim Verschmelzen von Erzen.

**Chlorkalk** oder **Bleichkalk.** Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemenge von Calciumhypochlorit, Calciumchlorid und Calciumhydroxyd. Man gewinnt es an Orten, wo, wie bei den Sodafabriken, sich als Nebenprodukt eine grosse Menge Salzsäure ergibt. Aus dieser und Braunstein entwickelt man das Cl und leitet es über Calciumhydroxyd. Nach Analogie des Verhaltens von Cl gegen die Auflösungen der Alkalihydroxyde (S. 120) lässt sich die Theorie des Vorganges durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2Ca(OH)_2 + 4Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Calciumhydroxyd — Chlor — Calciumhypochlorit — Calciumchlorid — Wasser.

Ein normales Präparat dieser Art würde 49 Proc. Cl enthalten. Allein es gelingt nie, alles vorhandene Calciumhydroxyd mit Cl zu verbinden, theils weil es oft reichlich dichtere zusammenhängendeKalktheilchen enthält, theils weil die vollständige, innige Berührung des Gases mit der pulverförmigen Masse kaum zu erreichen ist. Ungefähr die Hälfte des angewandten Calciumhydroxyds bleibt unverändert und zeigt desshalb der Chlorkalk durchschnittlich nur einen Gehalt von 20—30 Proc. Cl.

Fig. 65.

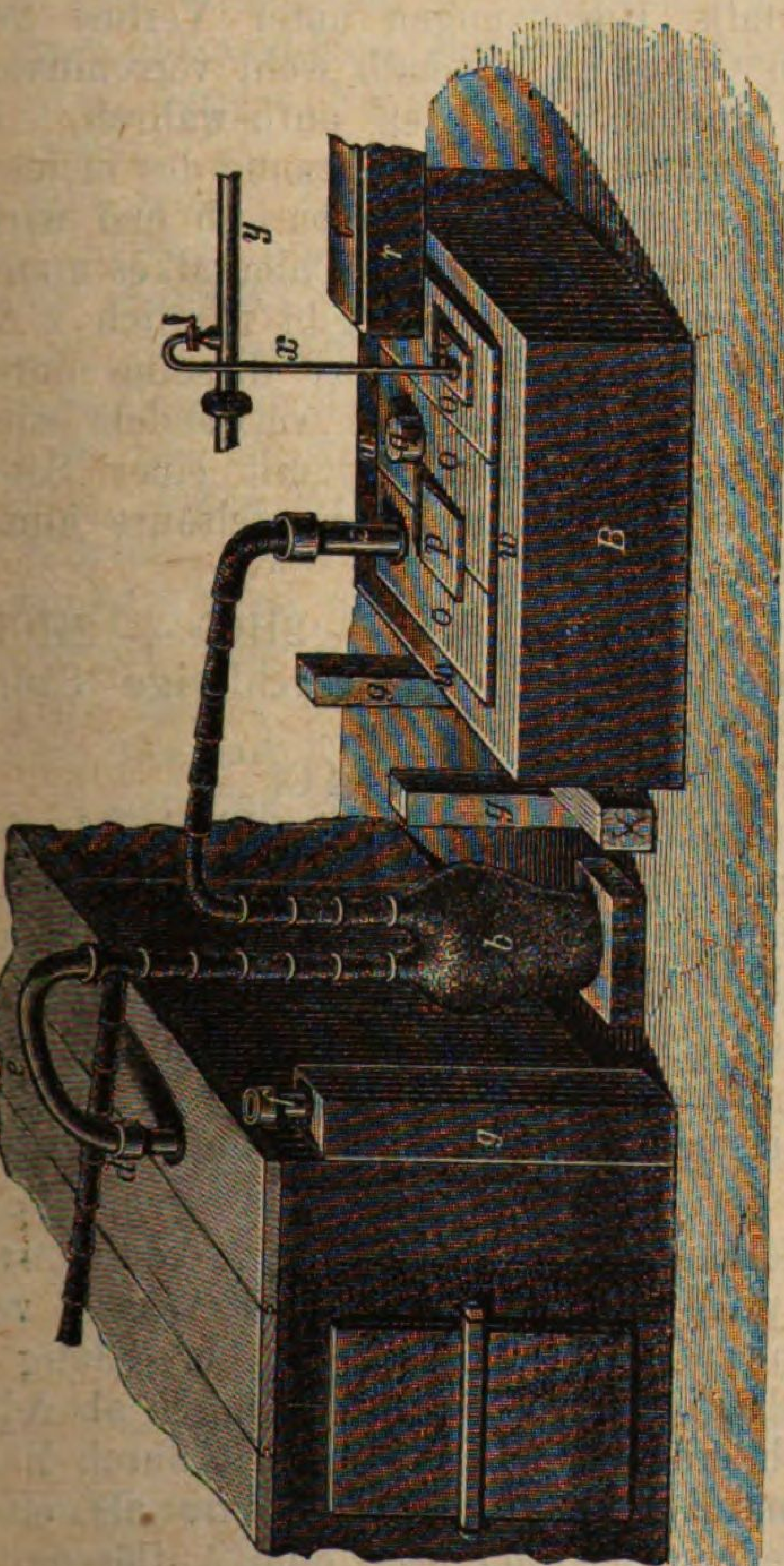


**Fig. 65 zeigt den gegenwärtig gebräuchlichen Apparat für die Chlorkalkfabrikation. Zur Chlorentwicklung dient der mit einem Roste versehene Sandsteintrog B, der mit Platten o o o bedeckt ist, bei p eine Oeffnung zum Eintragen des Braunsteins auf den Rost, bei q eine ebensolche zum Eingiessen der Salzsäure hat. Durch das Dampfrohr x y kann der Inhalt des Troges mittelst Wasserdampf erwärmt werden. Das Cl geht durch das Rohr z a in die Vorlage b (zur Aufnahme etwa verdichteten Wasserdampfes), dann von da durch c e d in die aus Steinen construirte, mit mehreren Etagen**

versehene Chlorkalkkammer. Auf den Etagen ist in Schichten von 6—8 Centimeter Dicke das feuchte Calciumhydroxyd ausgebreitet. An der Ecke der Chlorkalkkammer ist ein Kanal z angebracht, der unterirdisch mit dem Fabrikschornstein in Verbindung steht und oben ein Mundstück f trägt. Nach Beendigung der Absorption des Cl bringt man das Verbindungsstück e d u mit f in Verbindung, worauf der Schornstein das ungebundene Cl rasch einsaugt, sobald man der Luft durch eine Oeffnung am entgegengesetzten Ende der Kammer Zutritt gestattet. Ist der Rest des Gases abgesaugt, öffnet man die Thür, mengt den fertigen Chlorkalk durch Umschaufeln und verpackt ihn sofort gleich bei der Kammer in Fässer.

Der Chlorkalk ist ein weisses, lockeres, chlorähnlich riechendes Pulver. An der Luft zersetzt er sich nach und nach durch Einwirkung des Kohlensäureanhydrids, welches Unterchlorigsäureanhydrid austreibt und an dessen Stelle tritt, theils aber auch das Calciumhydroxyd in Calciumcarbonat verwandelt; auch zieht er vermöge seines Gehaltes an Calciumchlorid Wasser aus der Luft an und wird feucht, endlich schmierig. Licht und gesteigerte Temperatur bewirken ebenfalls Umsetzungen unter Verlust von Bleichkraft. Man muss den Chlorkalk desshalb wohl verschlossen an kühlen und vor Licht geschützten Orten aufbewahren. In Wasser löst er sich etwa zur Hälfte, mit Zurücklassung des meisten Calciumhydroxyds auf; die Lösung reagirt stark basisch und wirkt bleichend. An dieser bleichenden Wirkung des Chlorkalkes nimmt nur sein Calciumhypochlorit Theil; das letztere gibt nämlich 2 At. O an die organische Substanz ab und zerstört dieselbe durch Oxydation, während es selbst in Calciumchlorid verwandelt wird. Wird der Chlorkalk behufs seiner Verwendung mit einer Säure versetzt, so treten 4 At. Cl auf. Setzt man Schwefelsäure hinzu, so entstehen nach der Gleichung

$$[CaCl_2 + Ca(ClO)_2] + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 2HCl + 2HClO$$

2 Mol. Chlorwasserstoffsäure und 2 Mol. unterchlorige Säure, welche sich nach der Gleichung

$$2HCl + 2HClO = 2H_2O + 4Cl$$

in freies Cl und Wasser umsetzen. Versetzt man die Chlorkalklösung anstatt mit Schwefelsäure mit Salzsäure, so bildet sich sogleich freies Cl. Aus diesem Grunde bietet der Chlorkalk ein bequemes Mittel dar, sich wässrige chlorhaltige Lösungen darzustellen.

Man bedient sich des Chlorkalkes zum Bleichen baumwollener und leinener Stoffe, des Papierzeuges u. dgl. m., sowie zur Zerstörung fauler Gerüche, Miasmen und Krankheitsstoffe (zum Desinficiren).

**Calciumsulfat** (Sckwefelsaurer Kalk): $CaSO_4$, kommt als Mineral vor, welches Anhydrit genannt wird; mit Wasser verbunden, bildet es den Gyps: $CaSO_4 . 2$ aq., welcher häufig in monoklinen Krystallen als Marienglas und krystallinisch als Alabaster auftritt. Künstlich erhält man Calciumsulfat durch Fällung eines löslichen Calciumsalzes durch Schwefelsäure als einen weissen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Auflösen und

Abdampfen seiner Lösung kleine Kryställchen von Zusammensetzung und Krystallform des Gypses gibt.

Der Gyps ist in Wasser etwas löslich (100 Th. lösen 0,2 Th. davon auf) und in den meisten natürlichen Wässern, namentlich in den harten, enthalten. Von den gewöhnlichen Verhältnissen macht er die Ausnahme, dass er in warmem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem, wesshalb er sich beim Kochen des gypshaltigen Wassers theilweise ausscheidet. Erwärmt man Gyps auf nur 120 bis 160°, so giebt er unter Verlust seiner Form, Festigkeit und Durchsichtigkeit Wasser ab und wird wasserfrei. Solcher gebrannter Gyps nimmt mit Wasser in Berührung die abgegebene Menge wieder auf. Gyps, der zu stark erhitzt wurde, bekommt die Eigenschaften des Anhydrits und verbindet sich wenigstens binnen kurzen Zeiträumen nicht mehr mit Wasser; man nennt ihn todtgebrannt. Auf der Eigenschaft des feingepulverten oder gemahlenen und bei mässiger Temperatur gebrannten Gypses Wasser aufzunehmen, beruht seine Anwendung als Mörtel, zu Abdrücken, Formen, Figuren, Wandverzierungen u. s. w. Mischt man gebrannten Gyps mit einer Leimlösung, so gesteht er langsamer als mit reinem Wasser, bildet aber eine härtere Masse, Stuck oder Gypsmarmor, der man eine schöne Politur ertheilen kann. Durch eingerührte Farbe wird der Stuck gefärbt und marmorirt. Ausser der erwähnten Anwendung benützt man den Gyps als Düngemittel für Kleefelder, bei denen er die Blüthenbildung vermindert und die Blattbildung erhöht, dann für Wiesen- und Hülsenfrüchte. Seine Wirkung als Düngmittel beruht auf seinem Gehalt an Calcium und S, welche für die Entwicklung der Pflanzen unentbehrlich sind und darauf, dass er an den Boden einen Theil seines Calciums gegen Eintauschung von Kalium und Magnesium abgibt; daher, wenn man Ackererde einmal mit destillirtem, das andere Mal mit Gypswasser auslaugt, letzteres viel mehr Kalium und Magnesium (als Sulfate) aufnimmt, als der mit Wasser angefertigte Auszug. Der Gyps erleichtert demnach den Pflanzen die Aufnahme der für sie so wichtigen Kaliumsalze. Ausserdem wirkt der Gyps auch dadurch günstig, dass er das in der Luft und dem Regenwasser enthaltene Ammoniak und Ammoniumcarbonat absorbirt und im Boden fixirt, indem sich diese Substanzen in Ammoniumsulfat und Calciumcarbonat umsetzen. Letztere Wirkung übt der Gyps auch auf den faulenden Stalldünger aus, er verhindert die Verdunstung des erzeugten Ammoniumcarbonats durch seine Schwefelsäure und wird daher auch zur Einstreu in die Ställe und Düngerhaufen benutzt.

**Calciumphosphat** (Phosphorsaurer Kalk). a. Normales (Basisch-phosphorsaurer Kalk): $Ca_3(PO_4)_2$ kommt in der Natur stets in Verbindung mit Calciumfluorid oder Calciumchlorid in verschiedenen Mineralien vor, als besonders im Apatit; es ist ferner ein Hauptbestandtheil der Thierknochen und der ver-

schiedenen, unter dem Namen phosphorreicher Guano in den Handel gebrachten, als Excrementenasche von Seevögeln anzusehenden Ablagerungen der Backer-, Sombrero-, Navasso- und anderer tropischen Inseln. Künstlich erhält man es durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Calciumchlorid mit anderthalbfachsaurem Natriumphosphat als gallertartigen Niederschlag, der beim Trocknen ein weisses Pulver liefert. In reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in bemerklicher Menge in Wasser, welches Kohlensäureanhydrid, Natriumchlorid oder Ammoniumsalze enthält. In verdünnten Säuren ist es löslich, geht aber dabei in saures Calciumphosphat über. Das Calciumphosphat ist ein höchst werthvolles Düngemittel; es ist der Vermittler des Kreislaufs der Phosphorsäure aus der organischen Welt in die unorganische und umgekehrt, denn während Calciumphosphat Pflanzen ernährt und diese zur Knochenbildung der Thiere beitragen, werden die Knochen verstorbener Thiere, im Boden vertheilt, wieder zur Düngung benutzt (vgl. S. 168). Ausserdem benutzt man die Asche der Knochen zur Darstellnng des P und aller übrigen Verbindungen dieses Elementes und zur Erzeugung des Milch- oder Beinglases.

b. Anderthalbfach saures (Neutraler phosphorsaurer Kalk): $\left.\begin{matrix}H\\Ca\end{matrix}\right\}PO_4$, wird gewonnen, wenn man eine Lösung eines Calciumsalzes mit dem entsprechenden, d. i. käuflichen Natriumphosphat versetzt. Es bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag mit 2 Mol. Wasser, ist in Wasser nicht, aber sehr leicht in verdünnten Säuren löslich.

c. Dreifach-saures (Saurer-phosphorsaurer Kalk): $\left.\begin{matrix}H_4\\Ca\end{matrix}\right\}(PO_4)_2$, ist das bei der Zerlegung der Knochenasche behufs der Phosphorgewinnung entstehende Produkt. Es bildet zerfliessliche, sauer reagirende Schuppen, ist in Wasser leicht löslich und wirkt desshalb als Düngemittel weit rascher als das unlösliche normale Calciumphosphat. Es ist ein Hauptbestandtheil des unter dem Namen Superphosphat sich im Handel befindenden Düngemittels, welches durch Vermischen von Schwefelsäure mit gepulverter Knochenasche, Phosphorit, Guano oder anderen Calciumphosphat enthaltenden Materialien und etwas Kochsalz dargestellt wird.

**Calciumcarbonat** (Kohlensaurer Kalk): $CaCO_3$, kommt in der Natur an sehr vielen Orten und in äusserst verschiedenen Formen vor, und trägt desshalb die verschiedenartigsten Namen. Mineralogisch unterscheidet man zwei verschiedene Species: den Kalkspath (Calcit) und den Arragonit. Ersterer krystallisirt immer in Romboëdern und daraus abgeleiteten Formen und bildet im reinsten Zustande farblose, durchsichtige, doppelbrechende Krystalle (isländischer Spath oder Doppelspath). Zu dieser Species gehören noch die körnigen und dichten Varietäten als der Marmor, Kalkstein, Mergel, Kalksinter, Kreide etc. Der Arragonit krystallisirt

im rhombischen System. Das Calciumcarbonat ist demnach dimorph. Künstlich erhält man es durch Fällung der Lösung eines Calciumsalzes mit Alkalicarbonaten, als weisses krystallinisches Pulver, welches, wenn kalt dargestellt, unter dem Mikroskop die Kalkspathform, wenn heiss gefällt dagegen die Arragonitform zeigt.

Das Calciumcarbonat ist unlöslich in reinem Wasser, löst sich aber unter Bildung des sauren Salzes $\left.\begin{matrix}H_2\\Ca\end{matrix}\right\}(CO_3)_2$, einer blos in Lösung bekannten Verbindung, in kohlensäureanhydridhaltigem Wasser und alles aus kalkhaltigem Boden kommende Wasser enthält das Carbonat in dieser Form. Wird solches Wasser gekocht oder der Luft ausgesetzt, so wird das saure Salz zersetzt und normales Carbonat unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäureanhydrid niedergeschlagen. Aus dieser Eigenschaft erklärt sich die Bildung von Kalkincrustationen; so entstehen die Tropfsteine (Stalaktiten, Stalagmiten), wenn kalkhaltige Wässer von der Decke einer Höhle zum Fusse derselben herabtropfen, der Kalktuff, wenn das Abdunsten des Wassers und Kohlensäureanhydrids beim Herabfliessen an Wänden erfolgt, der sogenannte Sprudelstein oder Erbsenstein, wenn die Abscheidung aus kalkhaltigen Mineralwässern in der Quelle selbst von statten geht (Karlsbad), wobei meist feste Körperchen, wie Sandkörner oder Steinchen, einzeln überzogen werden und dadurch erbsenartig zusammengehäufte Massen entstehen. Wasser, welches durch einen Gehalt an Calciumcarbonat hart ist (vgl. S. 116) kann durch Kochen weich gemacht werden und heisst temporär hart; gypshaltiges hartes Wasser kann durch Kochen nicht weich gemacht werden, da sich der Gyps nicht vollständig niederschlägt und man nennt es daher permanent hart. Da, wo grosse Wassermengen verdampfen, z. B. in Dampfkesseln, scheidet sich bei Anwendung von hartem Wasser das Calciumcarbonat und -sulfat am Boden des Kochgefässes als feste, harte Kruste ab, als Kesselstein. Die meisten Kesselsteine bestehen der Hauptmasse nach aus Calciumsulfat. Von den zur Verhütung des Kesselsteins empfohlenen Mitteln haben sich am besten Soda und Bariumchlorid bewährt. Die Soda verwandelt das Calciumsulfat in Calciumcarbonat, das sich als körniges Pulver ausscheidet, das Bariumchlorid bildet Bariumsulfat, welches sich gleichfalls nicht als feste Schicht am Boden absetzt.

Das Calciumcarbonat findet eine ausgedehnte Anwendung; der Kalkstein dient zur Darstellung des Aetzkalks, als Zuschlag bei metallurgischen Prozessen, zur Glas- und Sodafabrikation, im Ackerbau zur Verbesserung des Bodens u. s. w.

**Calciumsilicat** (Kieselsaurer Kalk). Die Silicate des Calciums finden sich in der Natur sowohl für sich, wie mit anderen Silicaten verbunden. Künstlich erhält man sie durch Zusammenschmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Marmor. Je nach ihrer Zusammensetzung erweisen sie sich als schmelzbar oder sehr streng-

flüssig bis unschmelzbar. $CaSiO_3$ und $Ca_2Si_3O_8$ werden in starker Hitze flüssig. $CaSi_2O_5$ sintert nur mehr zusammen und ein darüber hinaus gesteigerter Siliciumgehalt macht die Verbindung unschmelzbar. Ebenso macht ein grosser Calciumgehalt die Verbindung unschmelzbar. Die Verbindung $Ca_8Si_3O_{14}$ z. B. lässt sich nicht mehr schmelzen. Calciumsilicat bildet einen wesentlichen Bestandtheil der meisten Glassorten.

Glas. Das Glas ist ein durch Schmelzen erhaltenes Gemenge verschiedener Silicate.

Die Silicate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, amorph und durchsichtig; die der Erdalkalimetalle sind in Wasser unlöslich, krystallinisch und undurchsichtig; beide Arten von Silicaten werden durch Säuren zersetzt. Eine Verbindung der beiden Arten dagegen ist amorph, durchsichtig und wird weder von Wasser noch von Säuren (Flusssäure ausgenommen) und auch nicht von alkalischen Flüssigkeiten angegriffen.*) Das gewöhnliche Glas ist eine solche Verbindung und besteht wesentlich aus Natriumsilicat und Calciumsilicat. Die verschiedenen Arten von Glas, welche technisch verwendet werden, unterscheiden sich durch ihre chemische Zusammensetzung und zeigen entsprechend derselben verschiedene Eigenschaften. Man unterscheidet:

1. Natronglas, welches aus Natrium- und Calciumsilicat besteht und zu Fensterglas, Flaschen, chemischen Apparaten u. s. w. benützt wird.

2. Kaliglas oder böhmisches Glas, welches Kalium anstatt Natrium enthält. Dasselbe ist schwerer schmelzbar und weniger glänzend als Natronglas, dagegen ist es vollständig farblos, während jenes stets etwas in's Bläuliche schimmert. Es wird zu Luxusgegenständen sowohl als zu chemischen Geräthschaften, welche Glühhitze ertragen müssen, wie Retorten, Verbrennungsröhren u. dgl. verarbeitet.

3. Bleiglas oder Flintglas enthält Kalium- und Bleisilicate; dasselbe hat ein hohes Volumgewicht (3,0—5,0), ist leicht schmelzbar, lässt sich gut schleifen und besitzt grossen Glanz und starkes Lichtbrechungsvermögen. Es wird zu optischen Zwecken und zu Luxusgegenständen benutzt.

4. Gemeines grünes Glas ist ein unreines Gemisch der Silicate von Natrium, Calcium, Aluminium, Eisen u. s. w. und wird für solche Zwecke verwendet, bei denen weder auf Feinheit noch Farbe des Glases etwas ankommt.

Als Rohmaterialien wendet man zur Glasfabrikation an:

Kieselsäureanhydrid, entweder als reinen Quarz, Sand oder Feuerstein, zu geringeren Glassorten unreinen Sand und auch wohl Feldspath.

Alkalien, als Potasche, calcinirte Soda oder Glaubersalz. Bei Anwendung von Glaubersalz wird soviel Kohle zugesetzt, dass das Natriumsulfat zu Natriumsulfit reducirt wird, welches dann durch das Kieselsäureanhydrid unter Freiwerden von Schwefligsäureanhydrid zersetzt wird.

*) Das Glas widersteht dem Einfluss des Wassers und der chemischen Agentien nur bis zu einer gewissen Grenze. Gepulvertes Glas, welches den Lösungsmitteln eine grosse Oberfläche darbietet, gibt selbst an Wasser merkliche Mengen von Alkalisilicaten ab. Dasselbe findet auch bei grösseren Glasmassen statt, wenn man sie längere Zeit der Einwirkung von Wasser oder feuchter Luft aussetzt. Glasscheiben verlieren in Folge dessen zuweilen ihren Glanz und zeigen im Sonnenlichte alle Farben des Regenbogens oder werden trübe und undurchsichtig. Der Ueberschuss von Kieselsäure nämlich, der sich in Folge einer Entziehung von Alkali in den äussersten Schichten findet, lagert sich in Form einer äusserst feinen Haut oder feiner Schüppchen auf derselben ab und übt einen wesentlichen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen aus. Wärme befördert das Verderben des Glases sehr. Der Wärme, der Feuchtigkeit und der Anwesenheit von Kohlensäureanhydrid dürfte es zuzuschreiben sein, dass die Fenster der Stallungen nie glänzend zu erhalten sind, sondern stets nach verhältnissmässig kurzer Zeit irisirend werden.

Kalk, entweder als Marmor, Kalkstein, Kreide oder gebrannt und gelöscht.

Bleioxyd oder Mennige; letztere ist eine sehr reine Bleiverbindung und gibt auch noch einen Theil des O ab, welcher reinigend auf die Glasmasse wirkt.

Die zur Fabrikation des Glases bestimmten Substanzen werden in feingepulvertem Zustande in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen, innig gemengt und zur Beförderung der Schmelzung mit einem gewissen Theil Glasscherben von derselben Sorte versetzt. Dieses Gemenge, der sogenannte Glassatz, wird in die schon glühenden aus feuerfestem Thon gefertigten Häfen im Glasofen eingetragen, wo es durch anhaltendes starkes Feuer zusammenschmilzt.

Fig. 66 und 67 zeigen uns die zu einander rechtwinklig stehenden Aufrisse, Fig. 68 den Grundriss eines Glasofens. f ist die Feuerung, a der Aschenfall, welcher von den Thonsteinen r r, die den Rost bilden, überdeckt ist. B B zeigt einen solchen Ofen mit Häfen. Von den Feuerungen f f schlägt die Flamme von Steinkohlen oder Holz in den eigentlichen Ofen. Dieser ist ein überwölbter Raum von feuerfesten Steinen, in welchen die Häfen auf einer Bank stehen und von dem Feuer umspühlt werden. Meist ist gar kein Schornstein vorhanden und die Verbrennungsgase entweichen durch Oeffnungen im Gewölbe oder gehen durch Räume, welche neben dem Ofen befindlich sind, durch Nebenöfen, in welche die fertigen Gläser zum langsamen Abkühlen gebracht werden. Die Häfen stehen reihenweise in der Nähe der Wand und diese hat vor jedem Hafen eine Oeffnung, das Arbeitsloch, durch welches die Arbeiter Glasmasse aus dem Hafen nehmen können. Während des Schmelzens sind die Löcher durch Steine versetzt.

Beim Schmelzen bildet das zugesetzte Glas zunächst mit dem im Glassatz vorhandenen Alkali leichtschmelzbares Glas, welches dann den Kalk und das Kieselsäureanhydrid auflöst, während Kohlensäureanhydrid und falls Glaubersalz zur Anwendung kam, auch Schwefligsäureanhydrid entweichen. Die schmelzende Masse enthält reichlich Gasbläschen und die verunreinigenden Salze des Glassatzes namentlich Natriumchlorid und Kaliumchlorid oder unzersetzt gebliebenes Glaubersalz, die an der Bildung des Glases keinen Antheil genommen, sammeln sich über demselben in einer besonderen Schicht als Glasgalle an und werden abgenommen. Hierauf folgt das sogenannte Heissschüren, indem man die Hitze steigert, um das Glas möglichst dünnflüssig zu machen und dadurch das Absetzen von Sandkörnern, sowie das Entweichen der zurückgebliebenen Gasblasen zu erleichtern.

Zu der geschmolzenen Masse setzt man, wenn solches nöthig ist, Entfärbungsmittel. Solche Substanzen sind: Mangansuperoxyd, Arsenigsäureanhydrid, Salpeter, Mennige. Sie dienen dazu, um das in den Rohmaterialien fast stets enthaltene Eisenoxydul oder die demselben entsprechenden Salze, welche das Glas grün färben, unschädlich zu machen. Das Mangansuperoxyd wird hierbei zu Manganoxyd reducirt und färbt als solches das Glas violett. Da diese Farbe mit der durch das Eisenoxydul hervorgerufenen grünen complementär ist, so erscheint das Glas dann in dünneren Schichten farblos. Die letzteren drei Substanzen oxydiren das Eisenoxydul zu Eisenoxyd, welches das Glas gelbroth färbt, jedoch weit schwächer als der entsprechende Farbenton ist, welchen die gleiche Menge Eisen als Oxydul hervorruft, weshalb minder eisenhaltige Gläser, sobald das Oxydul in Oxyd übergeführt wurde, farblos erscheinen. Sämmtliche genannten Körper wirken auch noch dadurch, dass sie die zuweilen aus den Verbrennungsgasen in die Glasmasse gelangte Kohle, welche das Glas dunkel macht, in Kohlensäureanhydrid überführen.

Die flüssige Glasmasse durchläuft beim Erkalten alle Grade der Weichheit, so dass sie sich durch Giessen (Spiegelglas) oder durch Blasen (Hohlglas, Tafelglas) in jede beliebige Form bringen lässt. Das Blasen des Glases geschieht mittelst der Pfeife, einem etwa 1 Meter langen eisernen Rohre, welches der Arbeiter durch das Arbeitsloch in die Glasmasse des davorstehen-

Fig. 66.

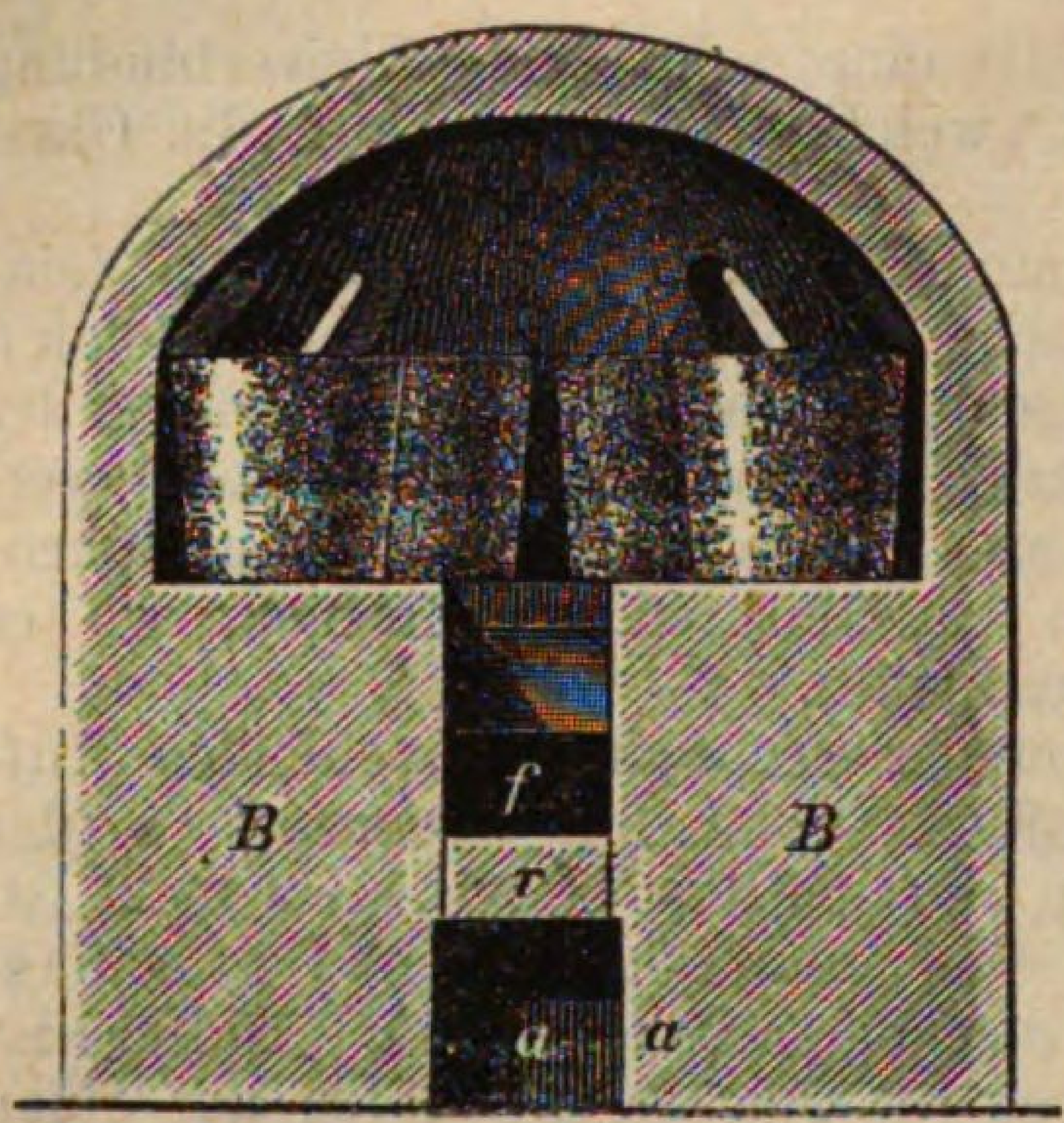



Fig. 67.

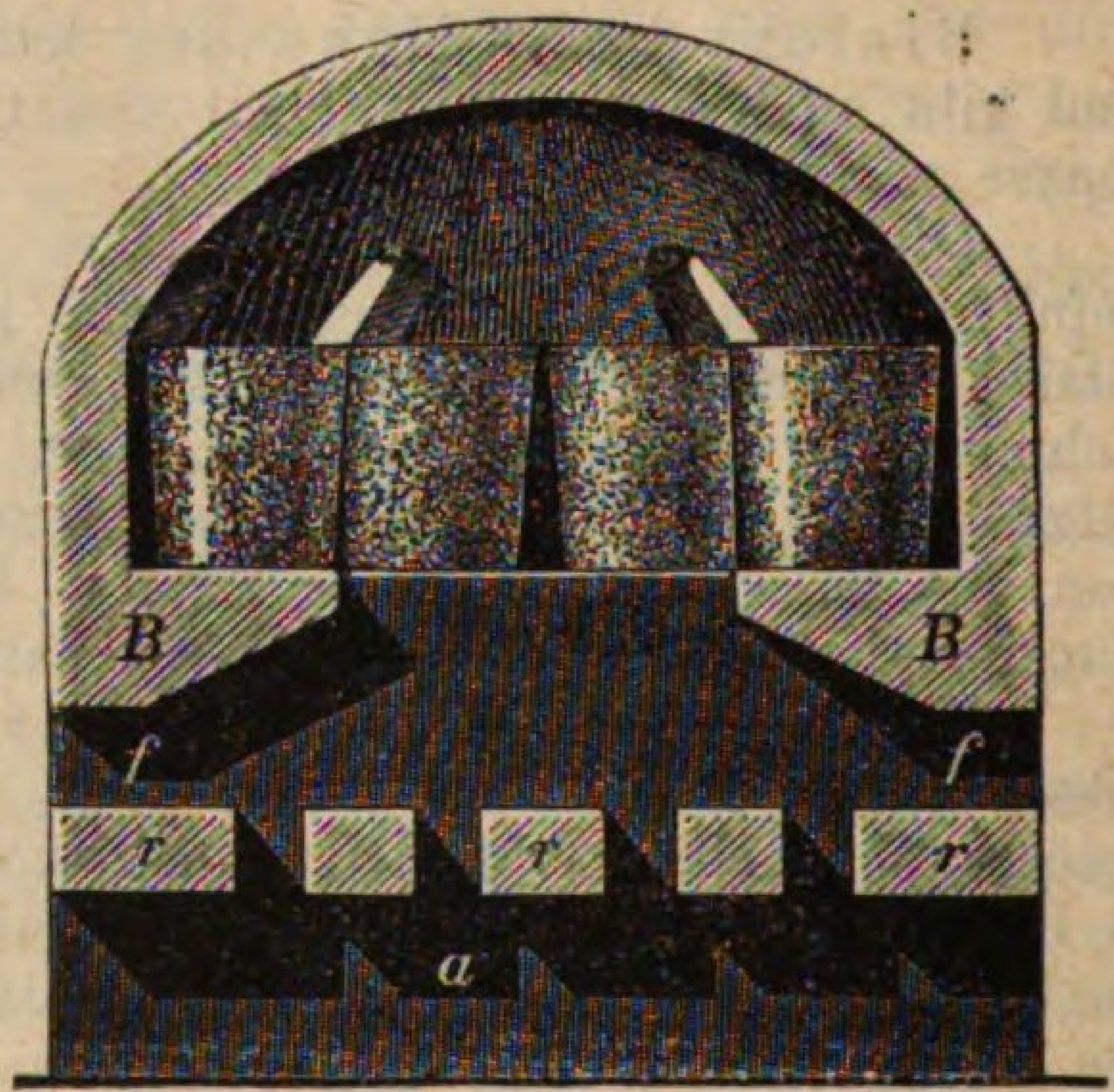
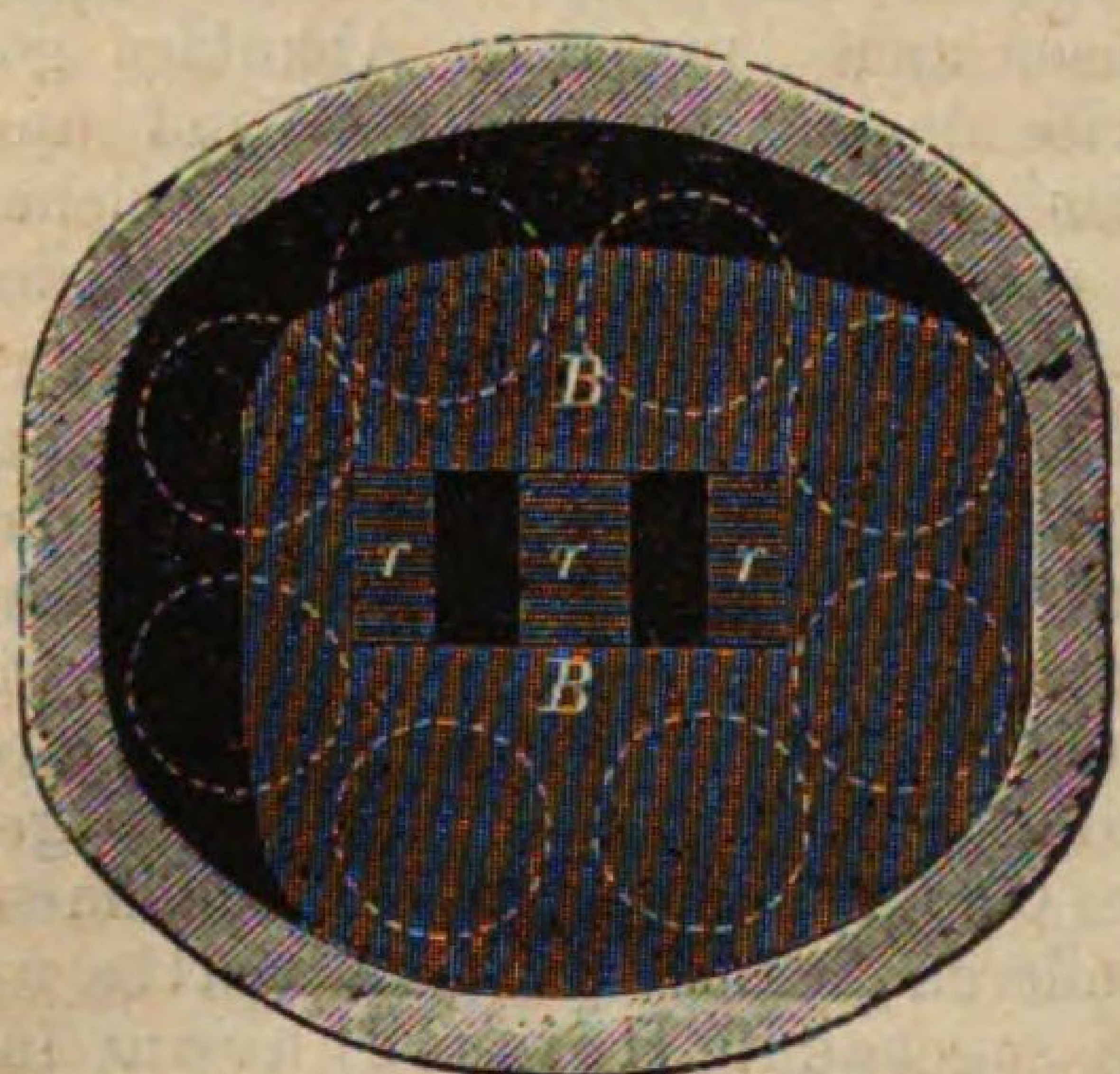



Fig. 68.




den Hafens taucht. Es bleibt eine kleine Menge Glas an der Pfeife haften und aus dieser werden entweder aus freier Hand oder mit Hilfe einiger Geräthe die verschiedensten Gegenstände geblasen. Fig. 69—74 veranschaulichen uns die verschiedenen Stadien der Fabrikation einer Flasche und eines Becherglases. Die an der Pfeife befestigte Glasmasse erhält zunächst durch Walzen und Ziehen auf dem Marbel (Fig. 69) unter gleichzeitigem Blasen eine längliche Form, dem Halse der Flasche entsprechend (Fig. 70). Nachdem man sie angewärmt hat, senkt man sie in die aus Holz bestehende Form ein, und bläst sie unter Umdrehen zur Flasche von der Form Fig. 71 aus. Hierauf wärmt man den Boden an, drückt mittelst eines Eisenstabes (Hefteisen), an dessen Spitze etwas Glas befestigt ist, den Boden ein (Fig. 72). Das Hefteisen bleibt haften, der Hals der Flasche, welcher noch an der Pfeife befestigt ist, wird abgesprengt, mittelst eines Eisenstabes ein Glasfaden um denselben gelegt und sodann der scharfkantige Rand des Halses umgeschmolzen (Fig. 73). Soll ein Becherglas geblasen werden, so stellt man zuerst einen möglichst dünnen

Fig. 69.

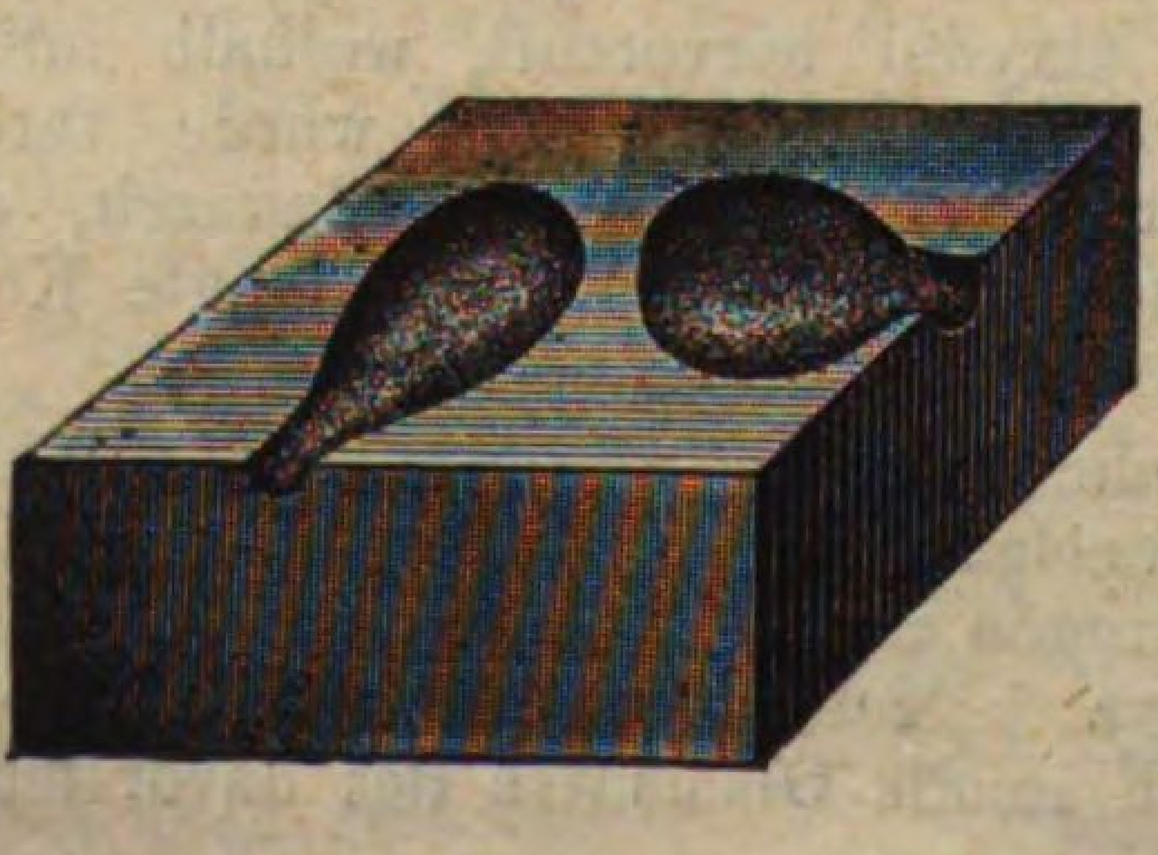


Fig. 70.



Fig. 71.

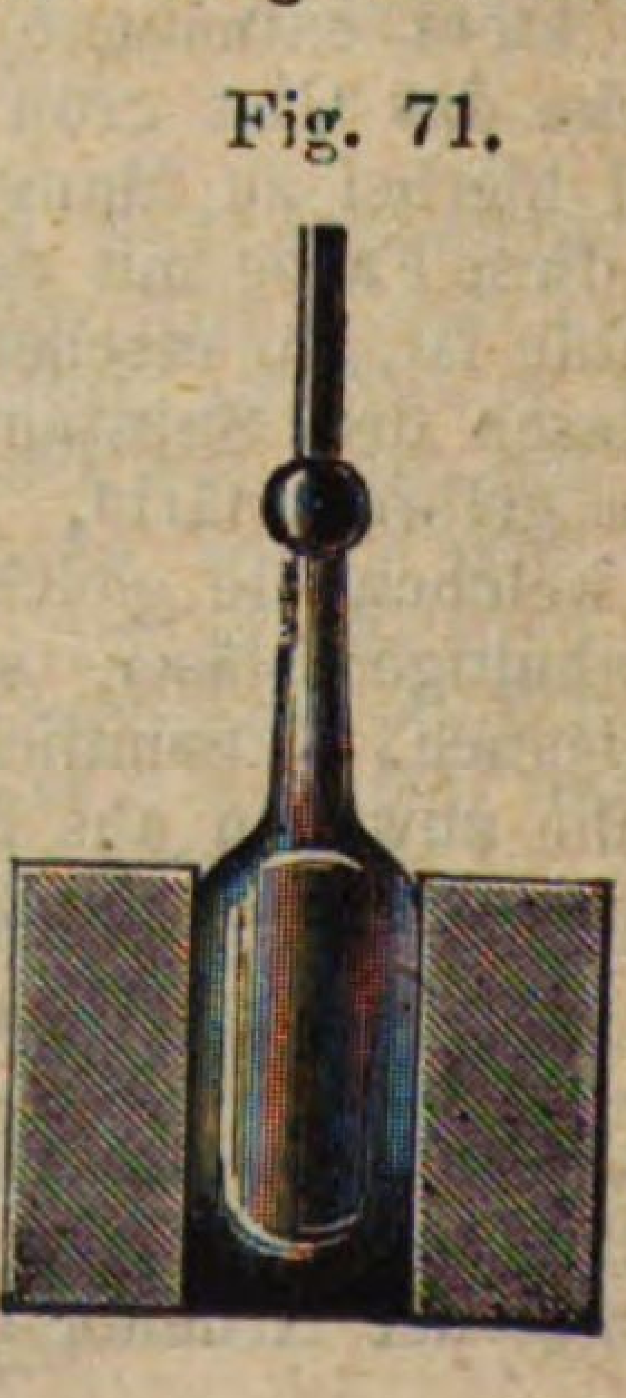


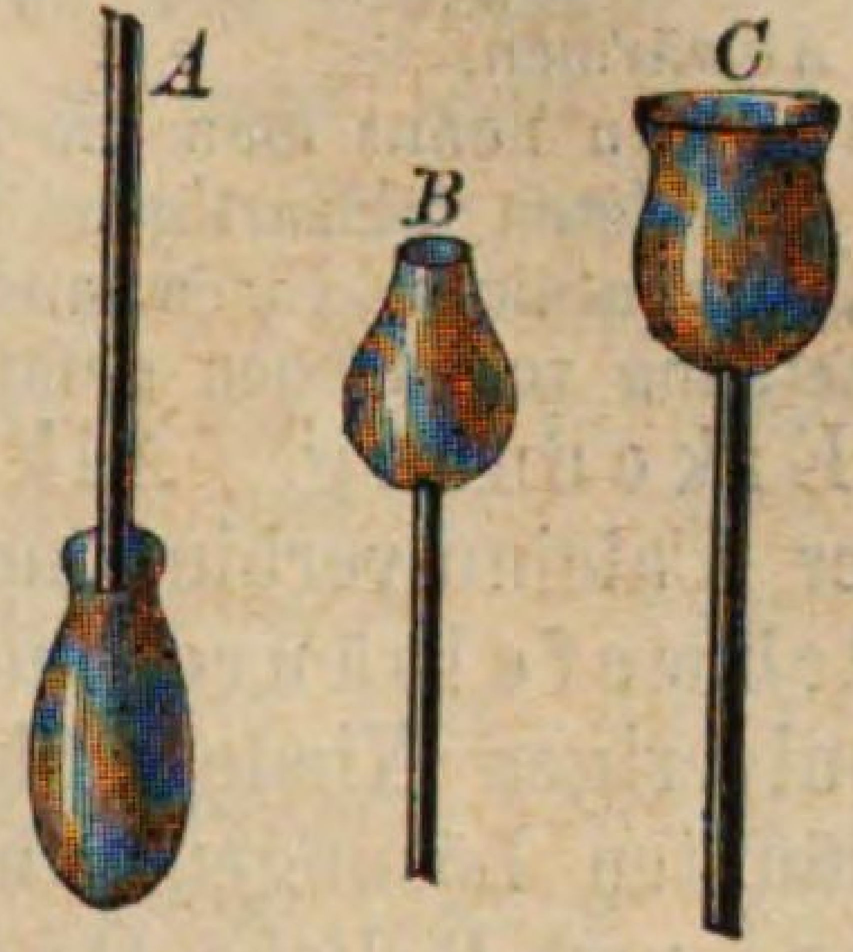
Fig. 72.



Fig. 73.



Fig. 74.




Glaskolben (Fig. 74A) her, heftet ihn an das Hefteisen und sprengt ihn von der Pfeife. Der am Hefteisen sitzende Ballon, Fig. 74B, wird angewärmt, dann mit einer Scheere abgeschnitten, ausgeweitet und am Rande umgebogen (Fig. 74C).

Alle fertigen Gegenstände müssen, um nicht nachher bei Temperaturwechsel leicht zu springen, sehr langsam abgekühlt werden; sie kommen zu diesem Zweck noch glühend in den dunkelglühenden Kühlofen, den man, nachdem er gefüllt ist, mit seinem Inhalt langsam erkalten lässt.

Die leichte Zerbrechlichkeit rasch erkalteter Glasmassen beruht darauf, dass ihre Oberfläche früher als die innere Masse erstarrt ist. In Folge hievon konnte beim Erkalten letztere sich nicht genügend zusammenziehen und sind ihre einzelnen Theilchen untereinander und mit der Oberfläche des Glases in starker Spannung verbunden. Wegen dieser Spannung reicht eine geringe Verletzung oder ein rascher Temperaturwechsel hin, die Zertrümmerung solcher rasch abgekühlten Gefässe zu bewirken. Am auffallendsten zeigen sich diese Verhältnisse bei Glastropfen, welche durch kaltes Wasser rasch abgekühlt sind (Glasthränen) und bei den sogenannten Bologneser Flaschen.

Wird geschmolzenes Glas längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt oder wird Glas in Sand, Gyps oder Asche eingegraben, längere Zeit geglüht, so verliert es die Durchsichtigkeit und nimmt krystallinisches Gefüge an. Man nennt den Vorgang Entglasen und das Produkt Reaumur'sches Porzellan.

Gefärbtes Glas wird durch Zusatz gewisser Metalloxyde erzeugt, welche dem Glas dieselbe Färbung geben, die sie der Borax- und Phosphorsalzperle ertheilen. Man unterscheidet von den gefärbten Gläsern solche, die durch die ganze Masse hindurch gefärbt sind, und solche, die blos mit einer gefärbten Glasschicht überzogen sind. Letztere heissen Ueberfanggläser; durch Wegschleifen oder Aetzen der farbigen Schicht lassen sich bei denselben eigenthümliche Verzierungen erzielen.

Strass heisst (nach seinem Erfinder) ein borsäurehaltiges Bleiglas, aus welchem die künstlichen Edelsteine verfertigt werden. Die verschiedenen Farben der natürlichen Edelsteine werden wie bei den farbigen Gläsern durch Zusatz kleiner Mengen gewisser Metalloxyde hervorgebracht.

Email oder Schmelz ist ein farbloses oder gefärbtes Glas, welches durch Zusatz von Zinnoxyd undurchsichtig gemacht worden ist.

Milchglas oder Beinglas wird milchweisses und durchscheinendes Glas genannt. Man erhält es durch Zusatz von 10 bis 20 Proc. weissgebrannter

Knochen zu durchsichtigem Glas. Nach dem Schmelzen ist es vollkommen klar und durchsichtig und erhält seine eigenthümliche Trübung und Färbung erst durch Anwärmen.

Schlacken nennt man die bei den verschiedenartigsten metallurgischen Prozessen gebildeten glasartigen Massen. Sie sind Silicate von Calcium, Aluminium, Magnesium, Eisen und anderen Metallen. Sie sind nach ihrer Zusammensetzung verschieden gefärbt und von verschiedener Schmelzbarkeit.

IV. Erkennung. Alkalicarbonate fällen aus den Lösungen der Calciumverbindungen weisses pulveriges Calciumcarbonat. Schwefelsäure und lösliche Sulfate geben einen weissen pulverigen Niederschlag von Calciumsulfat, der aber in sehr verdünnten Lösungen und mit Gypslösung sich nicht bildet. Oxalsäure und lösliche Oxalate bringen einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat hervor, der in Wasser, Essigsäure und Ammoniumchlorid unlöslich, in verdünnter Salpeter- und Salzsäure löslich ist. Die flüchtigen Calciumverbindungen färben die Alkohol- und Löthrohrflamme gelbroth; das Spectrum zeigt eine breite orange, mehrere gelbe und grüne und eine violette Linie.

V. Entdeckung. Das Calcium wurde 1808 von Davy und in reinem Zustande von Bunsen und Mathiessen 1855 auf electrolytischem Wege dargestellt. Den Chlorkalk entdeckte Tennant 1798. Calciumoxyd, Calciumsulfat und Calciumcarbonat sowie das Glas sind schon seit den ältesten Zeiten bekannt und benutzt.

## Barium. Ba. Strontium. Str.

A. G. = 137; V. G. = 4. A. G. = 87,5; V. G. = 2,5.

I. Vorkommen. Barium und Strontium finden sich nie in metallischem Zustande in der Natur vor, sondern stets in Form von Salzen und zwar besonders als Sulfate und Carbonate. Die ersteren sind unter den Barium- und Strontiummineralien die wichtigsten; sie bilden den Ausgangspunkt aller übrigen Verbindungen.

II. Darstellung und Eigenschaften. Aehnlich wie das Calcium lassen sich die beiden Metalle auf electrolytischem Wege aus den Chloriden darstellen. Barium hat eine hellgelbe, Strontium eine goldgelbe Farbe; beide sind nicht flüchtig, oxydiren sich rasch an der Luft und zersetzen das Wasser schon in der Kälte,

III. Verbindungen. Barium und Strontium verhalten sich in ihren Verbindungen wie das Calcium. Alle löslichen Bariumverbindungen wirken giftig; Gegenmittel: Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat.

### a. Oxyde und Sulfide.

**Bariumoxyd** oder **Baryt**: BaO und **Bariumhydroxyd** $Ba(OH)_2$. Das Bariumoxyd wird durch Glühen des Nitrats erhalten und bildet eine poröse, grauweisse Masse. Der Baryt entspricht dem gebrannten Kalk, ist wie dieser in unseren gewöhnlichen Feuerungen unschmelzbar, erhitzt sich beim Uebergiessen mit Wasser

sehr stark und zerfällt hierbei, wenn die zugesetzte Wassermenge nicht zu bedeutend war, zu einem weissen trocknen Pulver, dem Bariumhydroxyd; der Prozess ist, wie man sieht, dem des Kalklöschens analog. In mehr Wasser löst sich das Bariumhydroxyd ($^5/_{100}$ bei 15°, $^{50}/_{100}$ bei 100°) zu einer klaren, stark basisch reagirenden Flüssigkeit (Barytwasser), welche an der Luft rasch Kohlensäureanhydrid anzieht und sich durch Abscheidung von Bariumcarbonat trübt. Gewöhnlich gewinnt man das Bariumhydroxyd aus Bariumsulfid, indem man die Lösung desselben mit Kupferoxyd bis zur vollständigen Fällung des S als Kupfersulfid kocht. Aus der abfiltrirten Lösung scheiden sich wasserhaltige Krystalle von der Formel: $Ba(OH)_2 . 8 aq.$ ab. Diese geben beim Erhitzen die 8 Mol. Krystallwasser ab und schmelzen als Hydroxyd zu einer klaren, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Durch Erhitzen kann das Hydroxyd nicht in Baryt und Wasser zersetzt werden.

Bariumoxyd und Bariumhydroxyd werden zum Aufschliessen von alkalihaltigen Silicaten und auch sonst vielfach bei chemischen Arbeiten benutzt.

**Bariumsuperoxyd**: $BaO_2$. Leitet man über Bariumoxyd, das auf 300° bis 400° erhitzt ist, O oder trockne von Kohlensäureanhydrid befreite Luft, so nimmt es 1 Atom O auf und bildet Bariumsuperoxyd. Beim Glühen der Verbindung entweicht dieser O wieder, so dass das Bariumsuperoxyd als ein Mittel betrachtet werden kann, den Luftsauerstoff zu gewinnen; denn das zurückbleibende Bariumoxyd ist wieder einer Oxydation fähig u. s. w. Leider lässt sich diese Methode im Grossen nicht benutzen, indem bei öfterer Wiederholung dieser Zersetzungen die Bildung von Superoxyd immer langsamer und unvollständiger erfolgt.

**Bariumsulfid**: BaS, wird durch Reduction des Bariumsulfats gewonnen. Man mischt letzteres fein gepulvert mit Kohlenpulver und macht daraus mit fettem Oel einen Kuchen, durch dessen Erhitzen man ein inniges Gemenge von Bariumsulfat mit Kohle erhält. Dieses wird in einem Tiegel einer hohen Temperatur ausgesetzt, wobei unter Reduction Bariumsulfid entsteht:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Der Glührückstand gibt mit kochendem Wasser behandelt eine gelbliche Lösung, die ein Gemenge von Bariumhydroxyd und Bariumhydrosulfid enthält:

$$2BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2.$$

Durch Versetzen dieser Lösung mit einer Säure erhält man das Bariumsalz der angewandten Säure. Es dient zur Darstellung der übrigen Bariumverbindungen.

**Strontiumoxyd** oder **Strontian**: SrO, **Strontiumhydroxyd**: $Sr(OH)_2$ und **Strontiumsulfid**: SrS, werden gerade wie die entsprechenden Bariumverbindungen dargestellt und sind denselben höchst ähnlich.

### b. Salze.

**Bariumchlorid** oder **Chlorbarium**: $BaCl_2$, das wichtigste Bariumsalz, erhält man durch Auflösen von Bariumsulfid in Salzsäure, wobei sich Bariumchlorid und Schwefelwasserstoff bilden. Beim Abdampfen seiner Auflösung giebt es rhombische Krystalle eines wasserhaltigen Salzes der Formel $BaCl_2 . 2aq.$, welches in gelinder Hitze das Wasser verliert und bei Rothglühhitze schmilzt. Es schmeckt scharf salzig, ist leicht löslich in Wasser ($^{35}/_{100}$), unlöslich in Alkohol und wird in der analytischen Chemie als Fällungsmittel für Sulfate gebraucht.

**Strontiumchlorid** oder **Chlorstrontium**: $SrCl_2$, wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat oder Strontiumsulfid in Salzsäure erhalten, krystallisirt mit 6 aq., ist in Wasser leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Es löst sich auch ziemlich leicht in Alkohol und ertheilt der Flamme desselben eine purpurrothe Färbung. Wegen letzterer Eigenschaft wird das Strontiumchlorid zur Erzeugung einer rothen Alkoholflamme benutzt.

**Bariumsulfat** (Schwefelsaurer Baryt): $BaSO_4$, findet sich als Mineral in rhombischen Prismen krystallisirt und wird wegen seines grossen Volumgewichtes (4,6) Schwerspath genannt. Es ist in Wasser und allen verdünnten Säuren unlöslich, löslich in concentrirter Schwefelsäure, fällt aber aus dieser Lösung durch Verdünnung mit Wasser wieder heraus. Künstlich erhält man es als weisses, schweres Pulver durch Fällen eines löslichen Bariumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure oder eines löslichen Sulfats. Auf die Unlöslickeit dieser Verbindung gründet sich die Anwendung der Schwefelsäure als Reagens auf Barium, und die der löslichen Bariumverbindungen als Reagentien auf Schwefelsäure.

Das Bariumsulfat dient zur Darstellung aller Bariumverbindungen, ferners zur Verfälschung des Bleiweisses (Bleicarbonat), sowie für sich als weisse Malerfarbe statt des an der Luft gelbwerdenden Bleiweisses und führt als solche, da es allen Einflüssen widersteht, den Namen Permanentweiss (Barytweiss).

**Strontiumsulfat** (Schwefelsaurer Strontian): $SrSO_4$, findet sich in rhombischen Krystallen als Cölestin. Künstlich dargestellt, durch Fällung eines löslichen Strontiumsalzes mit der Lösung eines Sulfates, bildet es ein weisses, in Wasser etwas lösliches Pulver.

**Bariumnitrat** (Salpetersaurer Baryt): $Ba(NO_3)_2$, wird durch Auflösen von Bariumsulfid in verdünnter Salpetersäure und Krystallisirenlassen der Lösung erhalten. Es bildet durchscheinende weisse reguläre Krystalle, löst sich in Wasser ($^{8}/_{100}$ bei 15°), auch etwas in Alkohol und salpetersäurehaltigem Wasser, nicht in concentrirter Salpetersäure. Es dient als Reagens auf Schwefelsäure in Fällen, in welchen das Bariumchlorid nicht anwendbar ist, und in der

Feuerwerkerei zur Bereitung eines grünen Feuers. (58 Th. Bariumnitrat, 13 Th. S, 6 Th. Kaliumchlorat und 8 Th. C.)

**Strontiumnitrat** (Salpetersaurer Strontian): $Sr(NO_3)_2$, erhält man durch Auflösen von Strontiumcarbonat oder Strontiumsulfid in Salpetersäure. Es krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in wasserfreien regulären Krystallen, aus verdünnter kalter Lösung dagegen in monoklinen Krystallen mit 5 aq. Es ist in Wasser leicht löslich. Das Salz wird in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Rothfeuer benutzt. (40 Th. Strontiumnitrat, 13 Th. S, 10 Th. Kaliumchlorat und 4 Th. Antimontrisulfid.)

**Bariumcarbonat** (Kohlensaurer Baryt): $BaCO_3$, findet sich als Witherit in rhombischen Krystallen. Künstlich wird es als schweres weisses Pulver beim Vermischen der Lösungen von Bariumsulfid und Natriumcarbonat erhalten. Es ist in reinem Wasser unlöslich, in Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält, löslich. Es dient zum Aufschliessen alkalihaltiger Silicate, sowie als Ratten- und Mäusegift.

**Strontiumcarbonat** (Kohlensaurer Strontian): $SrCO_3$, findet sich in der Natur als Strontianit in rhombischen Krystallen und wird künstlich durch Fällung eines löslichen Strontiumsalzes mit Natriumcarbonat als ein dem Bariumcarbonat ähnliches weisses Pulver erhalten.

IV. Erkennung. Alkalicarbonate fällen aus den Lösungen der Barium- und Strontiumverbindungen weisses pulveriges Carbonat; lösliche Sulfate und Schwefelsäure geben einen weissen Niederschlag; auch Gypslösung (Unterschied von Calciumverbindungen). Das Strontiumsulfat ist sehr schwer, aber nicht unlöslich, das Bariumsulfat unlöslich, daher fällt die Lösung des Strontiumsulfats schwach Bariumverbindungen, nicht Strontiumverbindungen. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Bariumverbindungen weiss als Kieselfluorbarium, die Strontiumverbindungen nicht. Die flüchtigen Bariumverbindungen färben die Alkohol- und Löthrohrflamme gelbgrün und geben orange, gelbe und schön grüne Spectrallinien; die Strontiumverbindungen dagegen färben die Flamme prachtvoll purpurroth und das Spectrum zeigt eine orangegelbe, mehrere rothe und eine charakteristische blaue Linie.

V. Entdeckung. Das Oxyd des Bariums wurde 1774 von Scheele, das des Strontiums 1790 von Crawford als ein eigenthümliches erkannt. Die Metalle selbst wurden 1808 von Davy dargestellt, jedoch nicht rein, was erst Bunsen und Matthiessen 1855 gelang.

## Anhang zu den Alkali- und Erdalkalimetallen.

### 1. Maassanalyse.

(Alkalimetrie und Acidimetrie, Chlorimetrie.)

Die Quantität eines Grundstoffes oder einer Verbindung in einer gegebenen Substanz ermittelt man entweder durch Wägung oder Messung; erstere Art der quantitativen Analyse heisst Ge-

wichtsanalyse, letztere Art volumetrische Analyse, Titrir- oder Maassanalyse.

Bei der Gewichtsanalyse wird der betreffende Stoff aus seiner Auflösung durch ein geeignetes Reagens, welches man im Ueberschuss zusetzt, in einer wägbaren Form vollständig ausgeschieden und gewogen.

Soll z. B. der Silbergehalt einer Lösung ermittelt werden, so wird das Silber durch zugesetzte überschüssige Kochsalz- (Natriumchlorid-) Lösung als Silberchlorid gefällt, dieses getrocknet, gewogen und der Silbergehalt aus der gefundenen Menge stöchiometrisch berechnet.

Bei der Maassanalyse wendet man eine Lösung von einem bestimmten vorher festgestellten Gehalt oder Titre an dem zur quantitativen Bestimmung erforderlichen Reagens an, setzt von dieser nur die zur Vollendung der Reaction gerade erforderliche Menge zu und berechnet aus dieser zu messenden Menge das Gewicht des fraglichen Stoffes. Es ist hierbei nothwendig, dass man das Ende der Reaction an einer in der Flüssigkeit auftretenden Erscheinung (Veränderung der Farbe, Bildung oder Verschwinden eines Niederschlages) erkennen kann.

Um auf diesem Wege z. B. den Silbergehalt einer Lösung zu bestimmen, muss man den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung, d. h. ihre Fähigkeit eine gewisse bekannte Menge Silber auszufällen, kennen. Nach der Gleichung: $Ag + Cl = AgCl$, verbinden sich 108 Gwth. Silber mit 35,5 Gwth. Cl zu Silberchlorid. Hat man nun in $1000^{ccm}$ Flüssigkeit obige Menge Silber (in Salpetersäure gelöst) und in derselben Menge Wasser 35,5 Gwth. Cl (an Natrium gebunden) aufgelöst und vermischt diese beiden Lösungen, so wird sich sämmtliches Cl mit sämmtlichem Silber zu Silberchlorid verbinden und die nach dem Schütteln überstehende klare Flüssigkeit weder Silber noch Cl enthalten. Ein Gleiches wird offenbar eintreten, wenn man gleiche Volumen beider Flüssigkeiten mischt, Cl und Silber werden sich gerade ausfällen. Hieraus folgt ferner, dass, wenn man von der obigen Chlor- (Natriumchlorid-) Lösung eine bestimmte Menge, z. B. $^1/_{100}$ derselben oder $10^{ccm}$ zu einer Silberlösung setzt, das im Niederschlag enthaltene Silber $= {}^1/_{100} \cdot 108$ oder $0{,}108 \cdot 10$ ist, also überhaupt bei Zusatz von x CCm. $0{,}108 \cdot x$ ist. Setzt man also zu einer Silberlösung von unbekanntem Gehalt so lange von obiger Chlor- (Natriumchlorid-) Lösung, als noch ein Niederschlag entsteht, so lässt sich aus der Menge verbrauchter Lösung die Menge des gelösten Silbers berechnen.

Die zu maassanalytischen Versuchen angewendeten Lösungen heissen Probelösungen, Normallösungen oder titrirte Lösungen und werden durch graduirte Röhren, Büretten und Pipetten (S. 13) gemessen.

Die Maassanalyse erlaubt, viele Analysen in kürzerer Zeit und mit weit geringerer Mühe als durch die Gewichtsanalyse auszuführen und wird jetzt fast ausschliesslich angewendet, wenn es sich darum handelt, häufig gebrauchte technische Produkte auf ihren Gehalt und Handelswerth zu prüfen. Es gilt dies namentlich für die Bestimmung des Gehaltes der Potasche, Soda etc. und der Säuren, welche Gegenstand der Alkalimetrie und Acidimetrie sind, sowie für die Bestimmung des Chlorgehaltes des Chlorkalkes und ähnlicher Produkte, welche den Gegenstand der Chlorimetrie bilden.

Alkalimetrie und Acidimetrie. Die Bestimmung des Gehaltes der Potasche, Soda etc. und der Säuren beruht auf der Eigenschaft der Alkalien, mit den starken Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure, Salpetersäure) normale Salze zu bilden, welche auf die Lackmustinktur nicht verändernd einwirken, während die kleinste Menge freier Säure dieselbe roth, die kleinste Menge des freien Alkalis die rothe Tinktur blau färbt.

Aus der Gleichung

$$\underset{\text{Natriumhydroxyd.}}{2NaOH} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{H_2C_2O_4\,2aq.} = \underset{\text{Natriumoxalat.}}{Na_2C_2O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{4H_2O}$$

folgt, dass 40 Th. (1 Mol.) Natriumhydroxyd 63 Th. (½ Mol.) krystallisirte Oxalsäure erfordern, um ein normales, gegen Lakmusfarbe sich neutral verhaltendes Salz zu bilden.

Zur Ausführung der Methode hat man sich also zwei Probelösungen herzustellen, von denen die eine (Normaloxalsäure) im Liter = 1000ccm. 63g. Oxalsäure, die andere (Normalnatronlösung) im Liter 40g. Natriumhydroxyd enthält.

Normaloxalsäure. Man bringt 63g. reine krystallisirte Oxalsäure in eine Literflasche, füllt diese zwei Drittel mit Wasser und bewirkt die Lösung durch Umschwenken; dann füllt man mit Wasser zum Liter auf.

Normalnatronlösung. Man stellt dieselbe mit Hilfe der Normaloxalsäure auf folgende Weise dar. Man nimmt verdünnte Natronlauge, misst mit einer Vollpipette 10ccm. davon ab, fügt einige Tropfen Lakmustinktur zu und setzt so lange von der Normaloxalsäure zu, bis die Flüssigkeit eben roth wird. Hat man hierzu z. B. 14,6ccm. gebraucht, so enthalten diese und 10ccm. der Natronlösung äquivalente Mengen wirksamer Substanz. Um also eine der Normalsäure gleichstehende Natronlösung zu erhalten, muss man 10ccm. zu 14,6 auffüllen oder 685ccm. zu 1000ccm., d. h. man misst 685ccm. obiger Natronlauge ab und setzt so viel Wasser zu, dass das Ganze 1000ccm. beträgt. Die so erhaltene Natronlösung und die Säurelösung neutralisiren sich Kubikcentimeter für Kubikcentimeter.

Ein Liter Normalsäurelösung (enthaltend ½ Mol. Oxalsäure) vermag 1 Mol. jeder monohydrischen, ½ Mol. jeder dihydrischen Base zu sättigen; umgekehrt vermag ein Liter Normalnatronlösung (enthaltend 1 Mol. Natriumhydroxyd) 1 Mol. jeder monohydrischen, ½ Mol. jeder dihydrischen Säure zu sättigen. Hieraus folgt, dass 1ccm. (1/1000 des Liters) der Probelösungen wechselseitig den tausendsten Theil der soeben angegebenen Mengen Säuren und Basen zu sättigen vermag. Es sättigt also:

| | | |
|---|---|---|
| 1ccm. Normalsäurelösung: | 0,040 Grm. | Natriumhydroxyd, |
| | 0,047 „ | Kaliumoxyd. |
| | 0,056 „ | Kaliumhydroxyd, |
| | 0,069 „ | Kaliumcarbonat, |
| | 0,031 „ | Natriumoxyd, |
| | 0,053 „ | Natriumcarbonat u. s. w. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $1^{ccm}$ Normalnatronlösung: | 0,063 | Grm. | krystall. Oxalsäure, |
| | 0,0365 | „ | Chlorwasserstoffs. |
| | 0,063 | „ | Salpetersäure, |
| | 0,060 | „ | Essigsäure, |
| | 0,049 | „ | Schwefelsäure, |
| | 0,075 | „ | Weinsäure, |
| | | u. s. w. | |

Hat man mit obiger Probesäure Alkalien zu bestimmen, so wägt man eine bestimmte Quantität der festen Substanz ab, löst in wenig Wasser, setzt Lakmustinktur zu und dann so lange Probesäure bis die blaue Farbe eben in Roth übergeht. Die Anzahl der verbrauchten CCm. multiplicirt mit den oben für die Alkaliverbindungen angegebenen Faktoren, gibt das Gewicht der in der angewandten Menge enthaltenen Alkaliverbindung.

Da der Uebergang von Roth in Blau besser zu beobachten ist, als der aus Blau in Roth, so kann man auch folgendermassen verfahren. Man setzt zu einer abgewogenen Menge der Alkaliverbindung überschüssige Probesäure, so dass die Lakmustinktur entschieden roth erscheint, und setzt dann vorsichtig so lange von der Probenatronlösung zu, bis die Farbe eben von Roth in Blau umschlägt. Da sich Natronlösung und Säurelösung Volumen für Volumen neutralisiren, so braucht man nur das verbrauchte Volumen der Natronlösung von dem Volumen der angewandten Säure abzuziehen und kann aus dem Rest das Alkali berechnen. Diese Methode — die man wohl die **Restmethode** nennt — ist besonders zur Bestimmung der Alkalicarbonate geeignet, da diese beim Hinzufügen der Probesäure Kohlensäureanhydrid entwickeln, wodurch die Flüssigkeit eine weinrothe Farbe annimmt und das Ende der Reaction schwer erkennen lässt. Man setzt desshalb zu einer abgewogenen Menge eines Alkalicarbonats (Soda, Potasche) überschüssige Probesäure und entfernt das Kohlensäureanhydrid durch Kochen, setzt etwas Lakmus zu und sättigt die überschüssig zugesetzte Säure wieder durch Normalnatronlösung. Der Rest ergiebt die Anzahl der zur Sättigung des Alkalicarbonats nöthigen CCm. Probesäure.

Beispiel. $3^g$ käuflicher Potasche wurden in Wasser gelöst, $40^{ccm}$ Probesäure zugesetzt und gekocht bis alles Kohlensäureanhydrid entwichen war. Dann wurde Lackmustinktur zugesetzt und die überschüssige Säure mit Probenatronlösung gesättigt.

| | |
|---|---|
| Angewandte Probesäure . . . . | $40^{ccm}$ |
| Zurück an Probenatronlösung . . | 2,6 „ |
| Rest . | $37,4^{ccm}$ |

folglich enthalten die $3^g$ angewandter Potasche 37,4 . 0,069 = $2,5806^g$ oder 86 Proc. Kaliumcarbonat.

Hat man alkalische Substanzen, wie Kalk, Baryt, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat etc. zu bestimmen, so kann man die Normaloxalsäure nicht anwenden, da diese mit den genannten Körpern unlösliche Verbindungen erzeugt. In diesem Falle stellt man sich

mit Hilfe der Normalnatronlösung eine andere Probesäure dar. Hierzu eignet sich am besten die Salpetersäure, weil sie gar keine unlöslichen normalen Salze bildet. Man verdünnt reine Salpetersäure mit der dreifachen Menge Wasser, kocht sie eine Zeit lang, um alle Reste von niedrigeren Oxydationsstufen des N zu vertreiben und misst nach dem Erkalten 10 $^{ccm.}$ davon ab. Hierzu fügt man einige Tropfen Lakmustinktur zu und lässt so lange Normalnatronlauge aus einer Bürette hinzufliessen, bis der Uebergang aus Roth in Blau stattfindet. Gesetzt, die 10$^{ccm.}$ Salpetersäure hätten 30$^{ccm.}$ Normalnatronlauge erfordert, so hat man 10$^{ccm.}$ Salpetersäure zu 30$^{ccm.}$ oder 333,3$^{ccm.}$ zu 1000$^{ccm.}$ zu verdünnen.

In ganz derselben Weise, wie man den Gehalt der Alkalien bestimmt, findet man unter Anwendung der Probenatronlösung den Procentgehalt der verschiedenen Säuren.

Beispiel. Zur Bestimmung wässriger Essigsäure wurden 5$^{g}$ abgewogen, Lakmustinktur hinzugefügt und Probenatronlösung bis zur Sättigung zugesetzt. Es wurden 25$^{ccm}$ Normalnatronlösung verbraucht, folglich enthalten die 5$^{g}$ angewandter wässriger Essigsäure 25 . 0,06 = 1,50$^{g}$ oder 30 Proc. Essigsäure.

Hat man bei Untersuchung von alkalischen oder sauren Flüssigkeiten die zum Versuche angewandten Mengen nicht gewogen, sondern gemessen, so muss bei Berechnung des Procentgehaltes derselben statt des angewandten Volumens (CCm.) das Gewicht desselben gesetzt werden. Dieses findet man durch Bestimmung des Vol.-Gew. der Flüssigkeit mittelst des Aërometers.

Beispiel. Zur Bestimmung käuflicher Ammoniakflüssigkeit an Ammoniak wurden 3$^{ccm}$ abgemessen, Lakmustinktur hinzugefügt und Normalsäurelösung bis zur Sättigung zugesetzt. Es wurden 40$^{ccm}$ Normalsäurelösung verbraucht, folglich enthalten die 3$^{ccm}$ der angewandten Ammoniakflüssigkeit 40 . 0,017 = 0,068$^{g}$ Ammoniak. Wäre also das Vol.-Gew. der Ammoniakflüssigkeit = 0,910, so wäre das Gewicht der 3$^{ccm}$ = 3 . 0,910 = 2,73$^{g}$, und würde folglich die Ammoniakflüssigkeit 25 Procente Ammoniak enthalten.

**Chlorimetrie.** Um den Chlorkalk und andere zum Bleichen dienende Chlorverbindungen auf ihren Gehalt an Cl zu prüfen, hat man verschiedene Methoden. Nach der folgenden, welche sich sowohl durch leichte Ausführbarkeit, als auch besondere Sicherheit im Resultate auszeichnet, scheidet man in angesäuerter Kaliumjodidlösung durch den Chlorkalk eine dem Cl äquivalente Menge J aus und bestimmt dasselbe jodometrisch durch Natriumhyposulfit.

Freies J und Natriumhyposulfit setzen sich in Natriumjodid und Natriumtetrathionat um:

$$2 Na_2S_2O_3 + 2 J = 2 NaJ + Na_2S_4O_6$$

mithin sind zur Ueberführung von 2 Mol. Natriumhyposulfit in Natriumtetrathionat 2 At. J erforderlich. Zur Erkennung der beendigten Reaction bedient man sich des Stärkekleisters.

Aus obiger Gleichung ergiebt sich, dass 1 Mol. = 248$^{g.}$ krystallisirtes Natriumhyposulfit: $Na_2S_2O_3$ . 5 aq., 1 At. = 127$^{g.}$ J gleichwerthig ist und durch Auflösen dieser Mengen Natriumhyposulfit und Jod gleichwerthige Normalflüssigkeiten hergestellt werden können.

Jodlösung. Man bringt 12,7g. (1/10 At.-Gew.) krystallisirtes J mit 18g. reinem Kaliumjodid und etwa 200ccm. Wasser in eine Literflasche, bewirkt durch Umschwenken die Lösung und füllt mit Wasser zum Liter auf.

Lösung von Natriumhyposulfit. Man löst 24,8g. (1/10 Mol.-Gew.) reines krystallisirtes Natriumhyposulfit in Wasser und verdünnt zum Liter. Zur Probe nimmt man 10ccm. derselben, fügt etwas Stärkekleister zu und dann 10ccm. obiger Jodlösung. Die Flüssigkeit muss beim Umrühren farblos bleiben, aber durch noch einen Tropfen Jodlösung blau werden. Jeder CCm. dieser Lösung enthält $\frac{1}{10000}$ Mol. = 0,0248g. Natriumhyposulfit, welche $\frac{1}{10000}$ At. = 0,0127g. J, und da J und Cl gleichwerthig sind $\frac{1}{10000}$ At. = 0,00355 g. Cl entsprechen.

Zur Ausführung der Methode reibt man 10g. Chlorkalk mit Wasser fein ab und setzt allmählig so viel Wasser hinzu, dass alles 1000ccm. beträgt. Von dieser Lösung misst man 100ccm. ab, fügt 15ccm. Kaliumjodidlösung (enthaltend 2,5g. KJ) zu und säuert mit Salzsäure an. Hierzu lässt man so lange von der Lösung des Natriumhyposulfits aus einer Bürette zufliessen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, fügt dann etwas Stärkekleister zu und misst den Ueberschuss der Natriumhyposulfitlösung durch Jodlösung zurück, d. h. man setzt so lange von letzterer zu, bis eben Bläuung eintritt. Aus der Differenz ergiebt sich der Jod- resp. Chlorgehalt.

Beispiel. Es wurden zu 100ccm obiger Chlorkalklösung verbraucht:

| | |
|---|---|
| Lösung von Natriumhyposulfit . . . . | 72,2ccm |
| Zurück an Jodlösung . . . . . . . . | 1,2 „ |
| Rest . | 71ccm |

Diese 71ccm Natriumhyposulfitlösung entsprechen 71 . 0,00355 = 0,252 Cl, folglich enthalten 100ccm Chlorkalklösung 0,252g oder 1000ccm Chlorkalklösung (oder 10g Chlorkalk) 2,52 Cl und 100g Chlorkalk 25,2g Cl.

## 2. Spectralanalyse.

Wie schon im Vorhergehenden erwähnt wurde, ertheilen gewisse Körper, wie die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, wenn sie in die Löthrohrflamme oder eine andere nicht leuchtende Flamme gelangen, derselben eine eigenthümliche Färbung. Offenbar beruhen diese Färbungen darauf, dass die genannten Körper durch die Hitze der Flamme sich verflüchtigen, denn z. B. Platin, welches bei der Temperatur der Flamme nicht flüchtig ist, färbt dieselbe auch nicht. Schon seit längerer Zeit werden diese Färbungen von den Chemikern als Mittel zur Erkennung der Anwesenheit genannter Körper benutzt. Vollkommen sicher und selbst in den kleinsten Mengen lässt sich das Vorhandensein dieser Substanzen nachweisen, wenn man die Flamme statt mit dem blossen Auge durch ein Prisma beobachtet.

Lässt man einen Lichtstrahl auf ein dreiseitiges Glasprisma so fallen, dass er zwei nicht parallele Flächen passiren muss, so

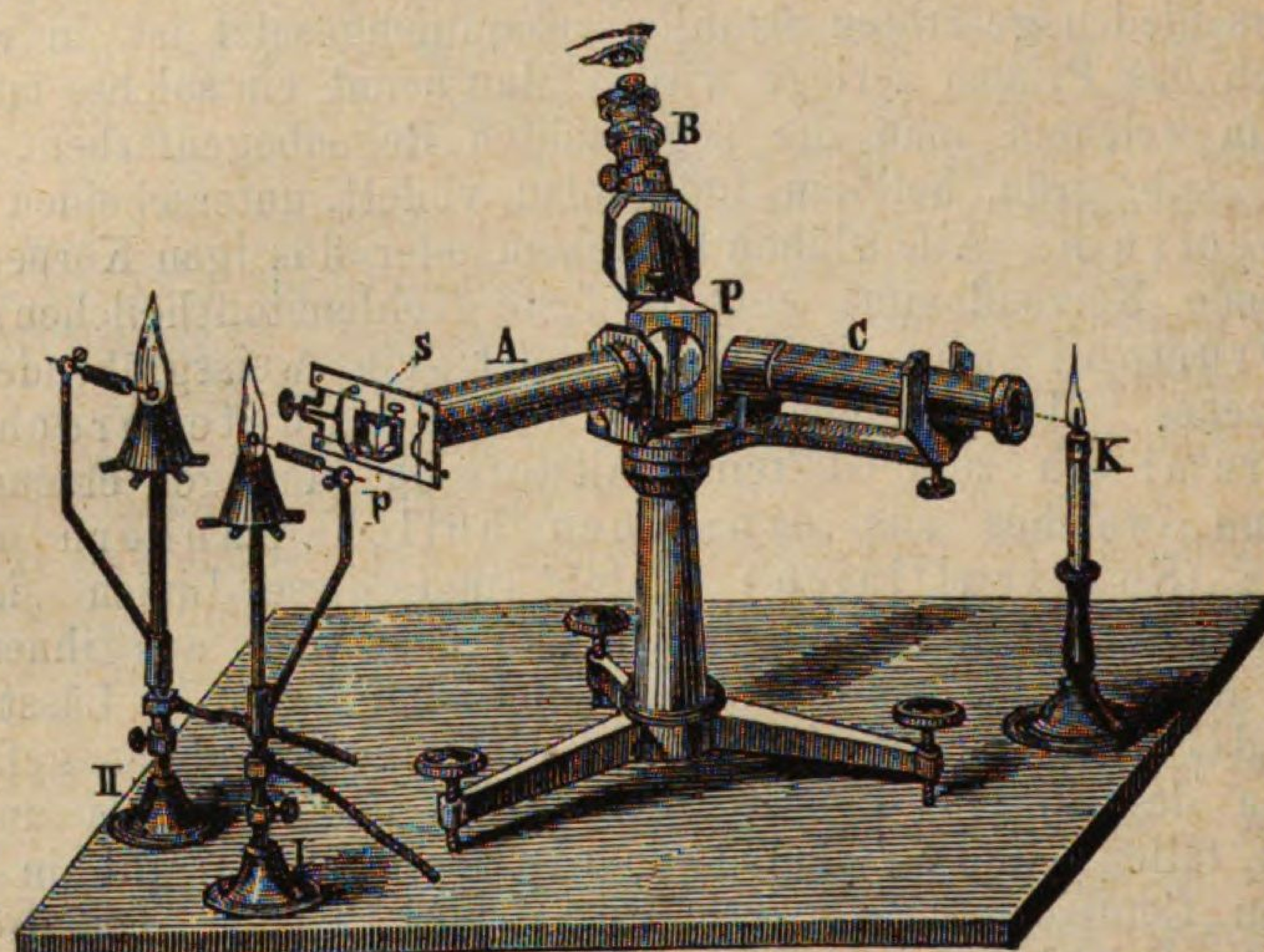
wird er gebrochen oder von seinem Wege abgelenkt; und diese Ablenkung ist bei jeder Farbe eine andere. Beobachtet man auf diese Weise rein weisses Licht, z. B. das einer Kerzenflamme, so sieht man einen ununterbrochen farbigen Streifen, indem weisses Licht aus verschieden gefärbten Strahlen zusammengesetzt ist, in welche es durch das Prisma zerlegt wird. Man nennt ein solches farbiges Band, in welchem man die sogenannten Regenbogenfarben, roth, orange, gelb, grün, hellblau, indigoblau, violett, unterscheiden kann, ein Spectrum. Alle glühenden festen oder flüssigen Körper (die leuchtende Kerzenflamme enthält feste Kohlenstofftheilchen), wie das Drumond'sche Kalklicht, oder ein weissglühendes geschmolzenes Metall geben ein solches ununterbrochenes Spectrum; ein zum Glühen erhitztes Gas dagegen erzeugt ein Spectrum, welches aus einzelnen hellen Bändern oder Linien (Spectrallinien) besteht und diese Linien sind so charakteristisch für bestimmte Körper, dass man aus ihnen die Natur der gasbildenden Substanz erkennen kann. Lässt man z. B. das Licht einer durch eine Natriumverbindung gefärbten Flamme des Bunsen'schen Brenners oder des Alkohols auf das Prisma fallen, um es analog dem weissen Lichtstrahl in seine farbigen Componenten zu zerlegen, so erhält man den grössten Theil des Sehfeldes mehr oder weniger dunkel, nur an einer bestimmten Stelle ist eine kräftige gelbe Linie (Fig. II der beigefügten Spectraltafel); alles andere Licht fehlt in dieser Flamme, daher die betreffenden Stellen dunkel bleiben. Hat man zur Färbung der Flamme eine Kaliumverbindung genommen, so besteht das Spectrum aus einer hellrothen und einer violetten Linie. (Fig. V der Spectraltafel). Sind in einer Flamme Natrium- und Kaliumverbindungen zugleich vorhanden, so sind im Spectrum desselben neben der gelben Natriumlinie die beiden Kaliumlinien so deutlich sichtbar, als ob kein Natrium vorhanden wäre. Andere Elemente und ihre Verbindungen geben wieder für sie charakteristische Farbenbilder.

Man nennt diese Methode der chemischen Analyse die Spectralanalyse und den dazu verwendeten Apparat das Spectroskop. (Fig. 75.)

Dieses besteht aus einem eisernen Träger mit dem Glasprisma P und 3 Armen. Der eine Arm trägt ein Rohr A mit einer Sammellinse und leitet durch einen Spalt den zu analysirenden Strahl auf das Prisma; der zweite Arm trägt ein Fernrohr B, durch welches der zerlegte Strahl in das Auge des Beobachters kommt. Am dritten Arm ist ein Rohr C, welches eine feine Scala enthält, angebracht; durch eine Sammellinse und eine vorgestellte leuchtende Flamme wird diese Scala von der zugekehrten Prismawand nach dem Fernrohr reflektirt, so dass man die Lichtstreifen und das Scalenbild zugleich sehend den Ort der Streifen bestimmen kann. Vermittelst einer besonderen Vorrichtung kann man zwei verschiedene Spectra zu gleicher Zeit in's Gesichtsfeld bringen, um die Lage der verschiedenen Linien genau vergleichen zu können. Die Flammenspectra sind nämlich auch dadurch charakterisirt, dass die Linien darin eine unveränderliche, bestimmte Lage haben. Bei den Spectroskopen,

**deren Scale die Natriumlinie und zugleich die Fraunhofer'sche Linie D (siehe unten) bei 50 zeigt oder darauf eingestellt ist, liegt z. B. die rothe Kaliumlinie bei 15, die blaue bei 153 (vergl. die Spectraltafel).**

Fig. 75.




Mittelst der Spectralanalyse lassen sich die geringsten Spuren von flammenfärbenden Stoffen noch mit Sicherheit erkennen; so hat man berechnet, dass man auf diese Weise noch $\frac{1}{3000000}$ eines Milligramms einer Natriumverbindung mit Sicherheit zu erkennen vermag.

Solche charakteristische Spectra geben aber nicht allein die Körper, welche die Eigenschaft haben, die Flamme zu färben, sondern ein jedes Element, Metall oder Nichtmetall, es sei fest, flüssig oder gasförmig, gibt zu einer Temperatur erhitzt, wo sein Dampf glühend wird, ein aus bestimmten Linien bestehendes Spectrum. Die meisten Metalle erfordern dazu eine viel höhere Temperatur als die der gewöhnlichen Gasflamme; um dieselbe hervorzubringen, lässt man electrische Funken zwischen zwei Spitzen, welche aus dem betreffenden Metalle bestehen, überschlagen, wodurch eine kleine Menge desselben verflüchtigt und dabei so stark erhitzt wird, dass es das ihm eigenthümliche Licht ausgibt. Auf diese Weise können alle Metalle, unter anderen Eisen, Platin, Silber und Gold, durch die eigenthümlichen hellen Linien, aus denen ihr Spectrum besteht, erkannt werden. Die Spectra der permanenten Gase erhält man ebenfalls dadurch, dass man sie durch Ueberspringen von electrischen Funken stark erhitzt.

Man kann die hellen Spectrallinien in schwarze verwandeln, oder, wie man sich auszudrücken pflegt, man kann das Spectrum umkehren, wenn man hinter dem glühenden Gase eine Lichtquelle anbringt, welche eine intensive Leuchtkraft besitzt und für

sich ein ununterbrochenes Spectrum gibt. Bringt man z. B. vor den Spalt des Spectroskops eine mit Natriumchlorid gelbgefärbte Alkoholflamme und stellt hinter derselben ein Oel-, Gas- oder Drumond'sches Licht so auf, dass der kräftige Lichtstrahl dieser Flammen die Natriumflamme passiren muss, so erhält man ein continuirliches Spectrum, aber an der Stelle, wo sonst die gelbe Natriumlinie erscheint, zeigt sich eine schwarze Linie.

Auf dieselbe Weise lässt sich das Spectrum eines jeden glühenden Gases umkehren. Es beruht dies darauf, dass die Natriumflamme und überhaupt jede Flamme Strahlen von jener Wellenlänge, welche sie aussendet, auch absorbirt, mit anderen Worten, dass sie undurchsichtig für solche Strahlen ist, daher die Unterbrechung des Spectrums beim Licht von der Wellenlänge des Gelb.

Lässt man das weisse Sonnenlicht auf den Spalt des Spectroskops fallen und beobachtet das Spectrum desselben, so findet man, dass dasselbe verschieden ist sowohl von denen der Elemente, als von dem ununterbrochenen der leuchtenden Kerzenflamme, indem es dem letzteren ähnlich aus einem farbigen Streifen besteht, welcher aber von einer grossen Anzahl feiner dunkler Linien unterbrochen ist. Diese Linien sind unregelmässig durch das Farbenbild zerstreut, mehr oder weniger scharf begrenzt und von verschiedener Schwärze, treten aber immer auf die gleiche Weise und genau an derselben Stelle im Sonnenspectrum auf. Diese Linien wurden zuerst von F r a u n h o f e r, dem bekannten Optiker, genauer untersucht und mit Buchstaben bezeichnet; sie werden nach ihm F r a u n h o f e r'sche Linien genannt. Die wichtigsten derselben zeigt Nr. 1 der Spectraltafel. Vergleicht man diese Linien mit den hellen Linien gewisser Metalle, so findet man, dass eine jede Metalllinie genau übereinstimmt in der Lage sowohl als in Breite und Intensität mit einer der dunklen Sonnenlinien und es lässt sich desshalb mit hohem Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Fraunhofer'schen Linien dadurch entstehen, dass die weissglühende Sonne von einer Dampfatmosphäre, welche von jenen Köpern enthält, die im Sonnenkern glühen, umgeben ist. So fallen unter anderem 60 Linien des Eisenspectrums mit 60 Fraunhofer'schen Linien zusammen. Man sieht hiernach, dass die Fraunhofer'schen Linien eigentlich die umgekehrten Linien des Spectrums der in der Sonne enthaltenen Elemente sind. Durch genaue Verfolgung der sich deckenden Linien zeigte sich, dass viele der irdischen Elemente auch in der Sonne enthalten sind, so ausser Eisen noch Natrium, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Platin, Gold, Sauerstoff und Wasserstoff.

Während die Spectra des Mondes und der Planeten (d. h. das reflectirte Sonnenlicht) genau dieselben Linien wie das Sonnenspectrum zeigen, sind die dunkeln Linien in den Fixsternpectren sowohl von denen der Sonne als auch unter sich verschieden,

und folglich sind wir zum Schlusse berechtigt, dass die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre der verschiedenen Fixsterne nicht dieselbe ist.

Die Spectralanalyse, deren Begründung man hauptsächlich Bunsen und Kirchhof verdankt, wurde 1859 in die Wissenschaft eingeführt.

## § 50. Magnesiumgruppe.

(Zweiwerthige Metalle.)

Die zu dieser Gruppe gehörigen Metalle, Magnesium und Beryllium, bilden den Uebergang von den Erdalkalimetallen zu den Erdmetallen. Von den Erdalkalimetallen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie das Wasser in der Kälte gar nicht zersetzen, sondern erst in der Hitze. Ferner sind sie von denselben durch die Leichtlöslichkeit ihrer Sulfate in Wasser streng geschieden. Von den Erdmetallen unterscheiden sie sich hauptsächlich dadurch, dass ihre Hydroxyde an der Luft Kohlensäureanhydrid absorbiren und in Ammoniumcarbonat löslich sind.

Die Verbindungen des Magnesiums sind mehr den Verbindungen der Erdalkalimetalle, jene des Berylliums dagegen mehr den Verbindungen der Erdmetalle analog. Ausserdem zeigt das Magnesium in seinem chemischen Charakter eine grosse Uebereinstimmung mit den Metallen der Zinkgruppe.

### Magnesium. Mg.

A. G. = 24; V. G. = 1,74.

I. Vorkommen. Das Magnesium findet sich nicht frei in der Natur, sondern stets in Verbindungen, besonders als Chlorid, Carbonat, Sulfat und Silicat; in der Regel als Begleiter des Calciums.

II. Gewinnung. Das Metall wird im Grossen dargestellt durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Natrium.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Magnesium ist silberweiss, geschmeidig, schmilzt bei dunkler Rothgluth, verflüchtigt sich bei heller Rothgluth und kann leicht destillirt werden. Es lässt sich in der Wärme zu Draht pressen und kann wie Messing in Formen gegossen werden. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blendend weissem Licht zu Magnesiumoxyd; die Lichtentwicklung ist so stark, dass selbst helle Gasflammen bei Magnesiumlicht Schatten werfen. Das Magnesiumlicht wird als Signallicht, und da es sehr reich an chemisch wirksamen Lichtstrahlen ist, in der Photographie benutzt, um Photographien vom Innern von Höhlen, Bergwerken, Kirchen u. s. w. herzustellen. Das Magnesium ist in trockener Luft unveränderlich, überzieht sich aber in feuchter Luft schnell mit einer Oxydschicht. Kaltes Wasser wird von ihm nicht zersetzt; auch siedendes Wasser wirkt

wenig ein. Verdünnte Säuren lösen es sehr rasch unter Wasserstoffentwicklung.

IV. Verbindungen.

## a. Oxyde und Sulfide.

**Magnesiumoxyd**: MgO und **Magnesiumhydroxyd**: $Mg(OH)_2$. Das Magnesiumoxyd, gewöhnlich Magnesia, auch Bittererde oder Talkerde genannt, erhält man durch Glühen des Magnesiumcarbonats als weisses, lockeres, unschmelzbares, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der Medicin als gebrannte Magnesia (Magnesia usta) als Säureabsorbens und als Gegengift gegen Säuren und weissen Arsenik Anwendung findet. Mit Wasser verbindet es sich ohne bedeutende Temperaturerhöhung zu Magnesiumhydroxyd.

Das Magnesiumhydroxyd stellt man durch Fällen eines Magnesiumsalzes mittelst Natriumhydroxyd dar:

$$MgSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Mg(OH)_2.$$

Das Magnesiumhydroxyd stellt ein weisses geschmackloses Pulver, oder eine halbdurchsichtige Masse dar, die in Wasser so gut wie unlöslich, aber doch im Stande ist, rothes Lakmuspapier zu bläuen. In einer Lösung von Ammoniumchlorid oder -Carbonat ist es dagegen leicht löslich. Bei gelindem Erhitzen zerfällt es in Wasser und Magnesia. Das Magnesiumhydroxyd ist eine kräftige Salzbasis. An der Luft zieht es Kohlensäureanhydrid an und verwandelt sich in Magnesiumcarbonat.

**Magnesiumsulfid**: MgS. Die Affinität des Magnesiums zum S ist gering. S lässt sich über Magnesium destilliren, ohne damit eine Verbindung zu bilden. Beim Glühen von Magnesiumsulfat mit C entsteht vorzugsweise Magnesia und nur wenig Magnesiumsulfid. Leitet man Schwefelwasserstoff in Wasser, worin Magnesiumhydroxyd suspendirt ist, so löst sich dieses unter Bildung von Magnesiumhydrosulfid reichlich auf. Beim Kochen verliert die Lösung Schwefelwasserstoff und lässt Magnesiumhydroxyd fallen.

## b. Salze.

Die Magnesiumsalze sind zum grossen Theil in Wasser löslich. Die auflöslichen besitzen einen eigenthümlich und unangenehm bitteren Geschmack, welcher Anlass zu dem älteren Namen „Bittererde“ statt Magnesia gegeben hat. Sie zeigen grosse Neigung mit den Ammoniumsalzen Doppelsalze zu bilden, die meist löslich sind.

**Magnesiumchlorid** oder **Chlormagnesium**: $MgCl_2$, findet sich im Steinsalz, im Meerwasser und vielen Mineral- und Brunnenwässern. Durch Behandlung von Magnesiumoxyd oder -Carbonat mit verdünnter Salzsäure erhält man eine Lösung des Magnesiumchlorids, welche bei langsamem Verdunsten sehr zerfliessliche, scharf bitter schmeckende Krystalle von der Zusammensetzung $MgCl_2 . 6$ aq. liefert. Dampft man dagegen die Lösung zur Trockne ab oder erhitzt die Krystalle, so entweicht Chlorwasserstoffsäure und man erhält einen Rückstand von Magnesia:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Auch eine kochende Lösung desselben erleidet eine ähnliche Umwandlung.*) Hinsichtlich dieser Zersetzung nähert sich die Magnesia den Erden, bei welchen sie gleichfalls stattfindet. Um das Magnesiumchlorid wasserfrei zu erhalten, setzt man seiner Lösung Ammoniumchlorid hinzu; es bildet sich alsdann ein Doppelchlorid von Magnesium und Ammonium, welches ohne Zersetzung eingedampft werden kann. Ist das Eindampfen beendigt, so erhitzt man den Rückstand zum Rothglühen, wobei sich Ammoniumchlorid verflüchtigt, während Magnesiumchlorid als weisse, krystallinisch blättrige Masse zurückbleibt.

Mit Kaliumchlorid verbunden, findet sich das Magnesiumchlorid als Carnallit: $\left\{\begin{matrix} KCl \\ MgCl_2 \end{matrix}\right\}$ . 6 aq., im Abraumsalz von Stassfurth. Derselbe zerfällt beim Waschen mit Wasser in sich lösendes Magnesiumchlorid und in zurückbleibendes Kaliumchlorid, zu dessen Gewinnung er benutzt wird.

**Magnesiumsulfat** (Schwefelsaure Magnesia): $MgSO_4$, auch Bittersalz genannt, findet sich sehr verbreitet im Wasser gelöst, namentlich in einigen Mineralwässern, welche wegen ihres bitteren Geschmackes Bitterwässer genannt werden. Derartige Wasser sind die von Püllna und Seidschütz in Böhmen, von Friedrichshall, von Epsom in England.

Man gewinnt das Magnesiumsulfat aus den Bitterwässern oder der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen, indem man diese abdampft und krystallisiren lässt. Häufig stellt man es auch durch Behandlung des natürlich vorkommenden Magnesiumcarbonats (Magnesit) mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung dar. Es krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in klaren, rhombischen Prismen mit 7 aq., die sich in Wasser leicht lösen ($^{76}/_{100}$ bei 0°, $^{650}/_{100}$ bei 100°), eckelhaft bitter schmecken und kaum verwittern. Beim Erhitzen auf 150° verliert das Salz das Wasser bis auf 1 Mol., welches erst über 200° entweicht. Durch Aenderung der Bedingungen der Krystallisation kann man das Salz auch mit 1, 2, 5, 6 bis 12 Mol. Wasser erhalten; bei 0° krystallisirt es z. B. mit 12 aq. Das Magnesiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, welche 6 Mol. Wasser enthalten, die sie beim Erhitzen auf 150° leicht sämmtlich verlieren. Die Alkalisalze ersetzen somit in diesen Doppelsalzen das siebente Molecül Wasser der einfachen Salze, welches erst oberhalb 200° fortgeht und basisches Wasser genannt wird:

---

*) Die Gegenwart des Magnesiumchlorids in fast allen Wässern ist der Grund, warum das destillirte Wasser so oft eine schwach saure Reaction hat, wenn man dem zu destillirenden Wasser in der Blase nicht vorher etwas Kalk zugesetzt hat.

$$\text{Mg}{<}{}^{\text{OH}}_{\text{SO}_4-\text{H}} + 6\text{H}_2\text{O} \qquad \text{Mg}{<}{}^{\text{SO}_4-\text{K}}_{\text{SO}_4-\text{K}} + 6\text{H}_2\text{O}$$

Einfaches Salz. Doppelsalz.

Letzteres Salz scheidet sich aus der Mutterlauge des Meerwassers und vieler Salzsoolen in grossen monoklinen Krystallen aus.

Die Eigenthümlichkeit des Magnesiumsulfats, von seinen 7 Mol. Wasser ein Mol. erst bei höherer Temperatur zu verlieren, als die übrigen sechs, und ebenso seine Fähigkeit, Doppelsalze mit den Alkalisulfaten zu erzeugen, werden wir bei den Sulfaten vieler anderer Metalle wiederfinden, namentlich bei dem Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan etc. Die Salze dieser Metalle und ebenso die Doppelsalze derselben haben analoge Zusammensetzung und sind mit einander isomorph. (vgl. §. 97.)

Man hat die Beobachtung gemacht, dass beim Durchfiltriren von gypshaltigem Wasser durch Magnesiumcarbonat Magnesiumsulfat entsteht. Hieraus erklärt sich die Bildung des in den Mineralwässern vorhandenen Magnesiumsulfats, welches wahrscheinlich dadurch entsteht, dass mit Gyps gesättigtes Wasser durch Dolomitlager (Magnesiumcarbonat + Calciumcarbonat) strömt.

Das Magnesiumsulfat dient zur Darsellung fast aller anderer Magnesiumverbindungen und wird in der Medicin als Abführmittel angewandt.

**Magnesiumphosphat** (Phosphorsaure Magnesia): $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, findet sich in kleinen Mengen in den Samen der Pflanzen und in den Knochen der Thiere. Man gewinnt es durch Zersetzen des Magnesiumsulfats mit normalem Natriumphosphat als einen weissen Niederschlag mit 5 aq. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Magnesiumsulfat mit käuflichem Natriumphosphat, so scheidet sich in feinen Nadeln von kühlend süsslichem Geschmacke das anderthalbfachsaure Salz: $\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Mg}\end{matrix}\right\}\text{PO}_4 . 7\text{ aq.}$ ab. Es verwittert leicht und bildet beim Glühen Magnesiumpyrophosphat.

**Ammoniummagnesiumphosphat** (Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia): $\left.\begin{matrix}\text{NH}_4\\ \text{Mg}\end{matrix}\right\}\text{PO}_4 . 6\text{ aq.}$ Diese Verbindung ist eine der schwerlöslichsten des Magnesiums, sie tritt zuweilen im thierischen Körper auf und gibt Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen. Faulender Harn setzt dieses Salz ebenfalls ab. Man erhält es als weisses, krystallinisches, in Wasser fast ganz unlösliches Pulver, wenn Phosphorsäure mit Lösungen von Magnesium und Ammoniumsalzen zusammenkommt. Auf der Bildung dieses Salzes beruht die Entdeckung und quantitative Bestimmung der Phosphorsäure wie des Magnesiums (vgl. S. 172). Beim Glühen verwandelt es sich unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak in Magnesiumpyrophosphat: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

**Magnesiumcarbonat** (Kohlensaure Magnesia): $\text{MgCO}_3$, kommt rhomboëdrisch krystallisirt und isomorph mit dem Kalkspath, als

Magnesit vor und bildet im Gemenge mit Calciumcarbonat den Dolomit. Es ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäureanhydridhaltigem Wasser unter Bildung des sauren Salzes: $\left.\begin{matrix}H_2\\Mg\end{matrix}\right\}(CO_3)_2$, welche Verbindung wie die entsprechende Calciumverbindung nur in Lösung bekannt ist.

Fällt man ein Magnesiumsalz mit Alkalicarbonaten, so entsteht nicht ein normales Carbonat, sondern immer eine je nach den Umständen mehr oder weniger basische Verbindung, welche meistens noch Wasser enthält, während Kohlensäureanhydrid frei wird. Das Dreiviertelcarbonat findet als sogenannte weisse Magnesia (Magnesia alba) eine ziemlich ausgedehnte medicinische Anwendung und dient zugleich in den Laboratorien zur Bereitung anderer Magnesiumpräparate. Man stellt diese Verbindung dar, indem man eine kochende Lösung von Magnesiumsulfat mit Natriumcarbonat fällt, den Niederschlag mehrmals mit siedendem Wasser auswäscht, trocknet und in Form von Würfeln bringt. Folgende Gleichung erläutert die Bildung dieser Verbindung.

$$\underset{\text{Magnesiumsulfat.}}{4MgSO_4} + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{4Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$
$$= \underset{\text{Natriumsulfat.}}{4Na_2SO_4} + \underset{\text{Weisse Magnesia.}}{Mg_4\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\(CO_3)_3\end{matrix}\right. . 3\,aq.} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{CO_2}$$

Die im Handel vorkommende weisse Magnesia bildet blendend weisse, leichte quadratisch-prismatische Stücke, welche sich leicht zu einem sehr zarten, lockeren Pulver zerreiben lassen. Sie ist geschmacklos, in Wasser sehr wenig, in Säuren leicht löslich unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid.

**Magnesiumsilicat** (Kieselsaure Magnesia). Die Silicate des Magnesiums finden sich theils rein, theils mit anderen Silicaten verbunden ziemlich zahlreich in der Natur. Die wichtigeren Mineralien, welche sie bilden, sind der Speckstein, Talk, Meerschaum, Serpentin, Chrysolith, die Augite und Hornblenden (Asbest). Die Magnesiumsilicate zeichnen sich im Allgemeinen durch grosse Strengflüssigkeit aus, welche sie oft auch anderen Silicaten, wenn sie denselben beigemengt sind, mittheilen.

Die Magnesiumverbindungen sind wie die ihnen nahe verwandten Calciumverbindungen zum Pflanzenwachsthum nöthig, insbesondere zur Ausbildung der Samen, in denen das Magnesium fast immer in reichlicherer Menge (als Magnesiumphosphat) vorkommt als das Calcium, während in den Stengeln, Blättern und Wurzeln das letztere stark überwiegt. Da fast alle Calciumverbindungen von grösseren oder geringeren Mengen von Magnesiumverbindungen begleitet sind, so kommen mit den calciumhaltigen Düngemitteln, die man zur Verbesserung des Bodens auf die Felder bringt, immer auch Magnesiumverbindungen in die Ackererde.

V. Erkennung. Alkalihydroxyde und Ammoniak bringen in den Lösungen der Magnesiumsalze einen weissen aus Magnesiumhydroxyd bestehenden Niederschlag hervor. Bei Gegen-

wart von Ammoniumsalzen hat diese Fällung nicht statt, da die Magnesiumsalze mit den Ammoniumsalzen in Wasser lösliche Doppelsalze bilden. Alkalicarbonate bringen eine weisse Fällung von basischen Magnesiumcarbonat hervor, die bei Gegenwart von Ammoniumchlorid in der Lösung nicht erscheint. Ammoniumphosphat (oder Natriumphosphat und Ammoniumchlorid) ruft einen körnigen, krystallinischen, aus Ammoniummagnesiumphosphat bestehenden Niederschlag hervor.

VI. Entdeckung. Die Magnesia alba kam zu Anfang des 18. Jahrhunderts von Rom aus als Geheimmittel in den Handel; Black lehrte 1755 ihre Bereitung, stellte auch das Magnesiumoxyd rein dar und erkannte es als ein eigenthümliches. Das Metall selbst wurde zuerst 1808 von Davy dargestellt; Bunsen stellte es 1852 auf electrolytischem Wege in grösseren Mengen dar. Das Magnesiumsulfat wurde 1695 von N. Grew in der Quelle von Epsom entdeckt.

## Beryllium. Be.

A. G. = 9,4; V. G. = 2,1.

Das Beryllium findet sich als Bestandtheil weniger Mineralien, insbesondere im Beryll: $Be_3(SiO_3)_6$, dessen durch Chrom grün gefärbte Varietät, der Smaragd, ein werthvoller Edelstein ist. Das Metall wird durch Glühen des Berylliumchlorids mit Natrium dargestellt, ist weiss, verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt jedoch beim Glühen an der Luft in feinvertheiltem Zustande unter glänzender Lichtentwicklung.

**Berylliumoxyd** (Beryllerde): BeO und **Berylliumhydroxyd**: $Be(OH)_2$. Das Berylliumoxyd wird direct aus dem Beryll als ein lockeres weisses Pulver erhalten. Das Berylliumhydroxyd ist ein weisses, durch Ammoniak in Berylliumsalzlösungen erzeugter Niederschlag.

**Berylliumchlorid**: $BeCl_2$, wird durch Glühen eines Gemenges von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrome erhalten und bildet farblose, sehr zerfliessliche Nadeln.

**Berylliumsulfat**: $BeSO_4$, krystallisirt mit 4 aq. in farblosen Quadratoctaëdern, ist in Wasser löslich und giebt mit Kaliumsulfat ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $K_2SO_4 + BeSO_4 + 6$ aq.

Die Berylliumsalze haben einen zusammenziehenden, aber zugleich süsslichen Geschmack, reagiren sauer und sind grösstentheils in Wasser löslich. Ammoniumcarbonat fällt daraus Berylliumcarbonat, das aber in einem sehr grossen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst wird. Ammoniak fällt ebenfalls Hydroxyd, unlöslich in überschüssigem Ammoniak.

Das Oxyd des Metalls, die Beryllerde, wurde 1797 von Vauquellin entdeckt, das Metall aber erst 1828 von Wöhler isolirt.

# Aluminiumgruppe oder Gruppe der Erdmetalle.

Die Metalle dieser Gruppe sind, Aluminium ausgenommen, noch wenig gekannt. Sie sind ziemlich luftbeständig, verbrennen erst in sehr hoher Temperatur und zersetzen das Wasser erst bei höherer Temperatur. Ihre Oxyde heissen seit langer Zeit Erden, sind unschmelzbar, feuerbeständig und in Wasser unlöslich. Mit Wasser bilden sie in Wasser unlösliche Hydroxyde, die sich zwar Säuren gegenüber als schwache Basen verhalten, aber auch mit starken Basen Verbindungen eingehen, in denen sie die Rolle der Säuren spielen.

Aluminium ist vierwerthig; Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium sind zweiwerthig.

## Aluminium. Al.

A. G. = 27,5; V. G. = 2,67.

I. Vorkommen. Das Aluminium gehört nächst dem Silicium und Calcium zu denjenigen Elementen, die man am häufigsten auf der Erdoberfläche antrifft. Es findet sich nie gediegen, sondern stets als Oxyd und in Form von Salzen, besonders als Fluorid, Sulfat, Phosphat, grösstentheils aber als Silicat; als letzteres bildet es einen wesentlichen Bestandtheil vieler Mineralien, wie z. B. des Feldspathes, Glimmers, Thons u. s. w. Im Pflanzenreiche ist das Vorkommen des Aluminiums nur ein vereinzeltes und sein Vorkommen in Thieren ist noch zweifelhaft.

II. Gewinnung. Man gewinnt das Metall durch Erhitzen von Aluminiumchlorid mit Natrium unter einer Decke von Natriumchlorid:

$$AlCl_6 + 6Na = 6NaCl + 2Al.$$

Vortheilhafter wendet man statt des Aluminiumchlorids Kryolith (Natriumaluminiumfluorid) an, indem man diesen in ähnlicher Art mit Natrium erhitzt:

$$\left\{\begin{matrix} 6NaFl \\ AlFl_6 \end{matrix}\right\} + 6Na = 12NaFl + 2Al.$$

Bei beiden Prozessen muss man nachher das Metall durch Waschen mit Wasser von dem gebildeten Natriumchlorid und Natriumfluorid trennen.

Das in solcher Weise dargestellte Aluminium kommt in der Gestalt von Barren, Blechen, Drähten und als Blattaluminium in den Handel, ist aber nicht rein, sondern enthält immer etwas Eisen, Kupfer und Silicium.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Aluminium hat eine weisse Farbe mit einem Stich in's Graue oder Bläuliche, einen starken Metallglanz und schönen Silberklang. Es ist sehr hämmerbar, sehr ductil und von grosser Zähigkeit. Bei beginnender Weissgluth schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. An trockner und feuchter Luft hält es sich in compactem Zustande unverändert, selbst beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt oxydirt es sich nicht merklich. In Form von dünnen Blättchen (Blattaluminium), oder als feiner Draht dagegen verbrennt es in der Gasflamme. Es zersetzt das Wasser selbst nicht bei Glühhitze. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen, von Schwefelsäure nur in der Hitze gelöst, von Salzsäure dagegen leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Auch in Lösungen starker Basen, z. B. in Kalium- und Natriumlauge löst es sich, wobei sich unter Freiwerden von H alkalische Aluminiumverbindungen (Aluminate) bilden.

$$6NaOH + 2Al = Na_6AlO_6 + 6H$$

Natriumhydroxyd. Aluminium. Natriumaluminat. Wasserstoff.

Selbst Kalkwasser wirkt auf das Metall oxydirend.

Das Aluminium wird wegen seiner Geschmeidigkeit, chemischen Indifferenz, grossen Leichtigkeit und seines hübschen Glanzes zu Gegenständen des Hausgebrauches und des Luxus und zu kleinen Gewichtsstücken (statt des Platins) verarbeitet.

IV. Verbindungen. Man kennt bis jetzt keine Verbindungen, in welchen ein einziges Aluminiumatom enthalten ist; es sind stets 2 Atome dieses Körpers, denen wir bei den Reactionen begegnen. Man könnte hierdurch versucht werden, das dem Aluminium hier zugetheilte Atomgewicht zu verdoppeln, wenn nicht die spec. Wärme dagegen spräche. Die zwei Atome Aluminium treten nicht für sich in das Molecül einer Verbindung ein, sondern als Elementradical. Da nun jedes Atom Aluminium vierwerthig ist und sich zwei Atome irgend eines Körpers nur unter Austausch von wenigstens zwei Verwandtschaftseinheiten verbinden können (vgl. S. 56), so kann der Atomcomplex $Al_2 = \mathbf{Al}$ höchstens sechswerthig sein und ist es in der That.

### a. Oxyde und Sulfide.

**Aluminiumoxyd:** $\mathbf{Al}O_3$ und **Aluminiumhydroxyd:** $\mathbf{Al}(OH)_6$. Das Aluminiumoxyd, auch Thonerde oder Alaunerde genannt, ist das einzige bekannte Oxyd und findet sich in Rhomboëdern krystallisirt als Korund, ein Mineral, welches nach Diamant und Bor der härteste Körper ist. Die durchsichtigen durch kleine Beimengungen gefärbten Varietäten bilden als Saphir (blau) und Rubin (roth) geschätzte Edelsteine, während der undurchsichtige unreine Korund unter dem Namen Schmirgel zum Schleifen und Poliren von Glas, Metallen und Edelsteinen benutzt wird. Künstlich erhält man Aluminiumoxyd durch Glühen von Hydroxyd oder von Ammoniumalaun (s. unten) als weisse amorphe Masse, welche nur im Knallgasgebläse schmelzbar ist. Das Aluminiumoxyd wird im krystallisirten Zustande durch Lösungen von Alkalien, sowie von den Säuren nicht angegriffen, im amorphen nur sehr schwierig.

Das Aluminiumhydroxyd findet sich in der Natur als Hydrargyllit und unrein als Bauxit. Künstlich stellt man es dar, indem man eine Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak fällt und den entstandenen weissen gelatinösen Niederschlag auf einem Filter aufsammelt, wascht und trocknet. Es bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver oder eine durchscheinende hornartige Masse, welche sich stark an die Zunge ansaugt. Bei vorsichtigem Erhitzen spaltet sich das Aluminiumhydroxyd in Wasser und die Anhydroxyde $\mathbf{Al}O_5H_4$ und $\mathbf{Al}O_4H_2$, von denen letzteres in der Natur unter dem Namen Diaspor vorkommt. In der Glühhitze zerfällt es vollständig in Wasser und das Anhydrid $\mathbf{Al}O_3$. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Säuren und Aetzlaugen. In Aluminiumchloridlösung ist es leicht löslich; lässt man eine solche Lösung dialysiren, so geht nur das Aluminiumchlorid durch die

Membran des Dialysators und eine wässrige Lösung von Aluminiumhydroxyd bleibt auf dem Dialysator zurück. Das so gelöste Aluminiumhydroxyd erstarrt aber sehr bald von selbst zu einer Gallerte und wird durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich.

Das Aluminiumhydroxyd hat die Eigenschaft organische Stoffe, besonders Farbstoffe an sich zu ziehen und mit denselben unlösliche Verbindungen einzugehen. Bringt man die Lösung eines Farbstoffes, z. B. die Abkochung von Fernambukholz, mit einer Aluminiumsalzlösung zusammen und setzt Ammoniak zu, damit Aluminiumhydroxyd gefällt wird, so schlägt sich mit diesem aller Farbstoff nieder, und bildet nach dem Trocknen eine mehr oder minder gefärbte Masse, die unter dem Namen L a c k oder L a c k f a r b e im Handel vorkommt. Dasselbe geschieht, wenn man eine solche Farbstofflösung mit Aluminiumhydroxyd zusammenschüttelt. Bringt man ein Stück Baumwollzeug in die Farbholzbrühe, so erscheint es nach dem Trocknen zwar gefärbt, aber es verliert seine Farbe leicht durch Waschen mit Wasser und Seife. Taucht man das Baumwollzeug vorher in eine Aluminiumsalzlösung, besonders in die Lösung eines Salzes mit schwacher Säure, so des Aluminiumacetats, so verbindet sich die Baumwollfaser mit dem Aluminiumhydroxyd; man nennt dann das Zeug g e b e i z t oder m o r d a n c i r t; zieht man darauf das Zeug durch die Farbebrühe, so bildet sich eine dauerhafte Verbindung des Farbstoffes mit dem Aluminiumhydroxyd uud der Baumwollenfaser, der Farbstoff haftet viel besser und lässt sich durch Waschen nicht entfernen. Darauf beruht die Anwendung der Aluminiumsalze in der Färberei. Ausserdem dient das Aluminiumhydroxyd zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten.

Das Aluminiumhydroxyd ist im Vergleiche mit den früher besprochenen Hydroxyden eine sehr schwache Base, deren normale Salze häufig die Säure so wenig innig gebunden enthalten, dass ihre Lösungen gegenüber von anderen Körpern, sich fast wie die entsprechenden Säuren verhalten. Verdünnen der warmen Lösung veranlasst häufig ein Zerfallen in freie Säure und eine basische Verbindung. Unlösliche Carbonate, wie Calciumcarbonat, zersetzen unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid die normalen Salze und scheiden basische ab. Alle flüchtigen Säuren werden daraus durch Glühen als Anhydride ausgetrieben und hinterlassen das wasserfreie Oxyd. Ist die Neigung, sich mit Säuren zu verbinden, bei dem Aluminiumhydroxyd gering, so zeigt es andererseits die Fähigkeit sich mit Basen zu vereinigen. Es löst sich, wie erwähnt, in Lösungen von Kalium- und Natriumhydroxyd und bildet damit constante Verbindungen, von denen die Natriumverbindung beim Zeugdruck als Beize gebraucht wird. Man drückt diese ungewöhnliche Eigenschaft von Oxyden so aus, dass man sagt, das Aluminiumhydroxyd ist ein an der Grenze zwischen Basen und Säuren stehender Körper und spielt daher in Gegenwart

starker Säuren die Rolle einer Base, während es in Gegenwart starker Basen als Säure auftritt. In letzterem Falle bildet es die thonsauren Salze oder Aluminate.

**Aluminiumsulfid:** $AlS_3$, erhält man durch Erhitzen von Aluminium in Schwefeldampf. Es stellt eine schwarzgraue, zusammengesinterte Masse dar, welche an feuchter Luft oder im Wasser sich schnell in Aluminiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt.

### b. Salze.

Die Aluminiumsalze sind zum grössten Theil in Wasser löslich, haben einen eigenthümlich süss-säuerlichen, stark zusammenziehenden Geschmack und reagiren sauer. Sie zeigen eine grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen.

**Aluminiumchlorid** oder **Chloraluminium:** $AlCl_6$, wird dargestellt, indem man ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohle stark glüht und trockenes Cl darüber leitet. Kohle allein ist nicht im Stande, das Aluminiumoxyd zu Aluminium zu reduciren, auch nicht in stärkster Weissgluth; gleichwohl findet eine solche Reduction statt, wenn zugleich ein anderes Angriffsmittel, das Chlor, zur Wirkung kommt:

$$AlO_3 + 3C + 6Cl = AlCl_6 + 3CO.$$

Von der Thatsache, dass der vereinigte Angriff von C und Cl eine Zersetzung bewirkt, wo jedes für sich wirkungslos ist, macht man häufig Anwendung, wie wir bereits bei der Darstellung der Chloride des B und S (S. 175 und 226) gesehen haben.

Das Aluminiumchlorid ist eine weisse krystallinische, leicht sublimirbare Masse, die an der Luft unangenehme Dämpfe ausstösst, zerfliesslich ist und sich unter starker Erhitzung in Wasser löst. Die Lösung dieser Verbindung setzt sich beim Verdampfen in Chlorwasserstoffsäure und Aluminiumhydroxid um:

$$AlCl_6 + 6H_2O = 6HCl + Al(OH)_6.$$

Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, den Körper durch Lösen des Aluminiumhydroxids in Chlorwasserstoffsäure darzustellen, da man auf diese Weise nur das wasserhaltige Chlorid: $AlCl_6 . 12$ aq. erhält, welches sich nicht trocknen lässt.

**Aluminiumfluorid** oder **Fluoraluminium:** $AlFl_6$, entsteht bei der Einwirkung von Siliciumfluorid auf Aluminium. Im wasserhaltigen Zustande erhält man es durch Abdampfen einer Auflösung von Aluminiumhydroxid in wässriger Flusssäure als weisse krystallinische, in starker Hitze flüchtige Masse. Mit Natriumfluorid verbunden, findet es sich im Kryolith: $\begin{Bmatrix} 6NaFl \\ Al\,Fl_6 \end{Bmatrix}$ einem Mineral, welches sich massenhaft in Grönland findet und zur Fabrikation von Aluminium, Soda und Aluminiumsulfat verwendet wird. Um die letzteren Körper zu erhalten, mischt man gepulverten Kryolith mit Kalk und glüht das Gemenge, wobei sich Calciumfluorid und Natriumaluminat bilden;

$$\begin{Bmatrix} 6NaFl \\ Al\,Fl_6 \end{Bmatrix} + 6CaO = 6CaFl_2 + Na_6AlO_6.$$

Die erhaltene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, wobei sich das Natriumaluminat löst, während das Calciumfluorid ungelöst zurückbleibt. Wird die Lösung des Natriumaluminats mit Kohlensäureanhydrid behandelt, so scheidet

sich unter Bildung von Natriumcarbonat Aluminiumhydroxid ab, welche Produkte leicht von einander getrennt und für sich verwerthet werden können. Das Aluminiumhydroxid dient hauptsächlich zur Fabrikation von Aluminiumsulfat und Alaun.

**Aluminiumsulfat** (Schwefelsaure Thonerde): $Al(SO_4)_3$, stellt man durch Erhitzen von calcinirtem eisenfreiem Thon (Kaolin) oder dem obenerwähnten aus Kryolith gewonnenen Aluminiumhydroxid mit mässig starker Schwefelsäure (Kammersäure) dar. Es krystallisirt aus der gesättigten Lösung in weichen, perlmutterglänzenden, blätterigen oder nadelförmigen Krystallen, welche nach der Formel $Al(SO_4)_3 . 18\ aq.$ zusammengesetzt sind. Das Salz von derselben Zusammensetzung findet sich auch in der Natur als Haarsalz oder Federsalz. Es ist leicht löslich in Wasser, bläht sich beim Erhitzen unter Entweichen des Krystallwassers stark auf und hinterlässt beim Glühen Aluminiumoxyd. Es kommt als Ersatz für Alaun im Handel in weissen, halbdurchscheinenden Stücken mit wechselndem Wassergehalte vor.

**Alaune.** Man begreift unter Alaun im Allgemeinen eine Reihe von Doppelsalzen, deren ganz ähnliche Constitution durch die allgemeine Formel: $\left.\begin{matrix} M'_2 \\ M^{VI} \end{matrix}\right\} (SO_4)_4 . 24\ aq.$ ausgedrückt wird.

**Kaliumaluminiumsulfat** (Alaun): $\left.\begin{matrix} K_2 \\ Al \end{matrix}\right\} (SO_4)_4 . 24\ aq.$ wird im Grossen nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

1) Man zerlegt auf die oben angegebene Weise reinen Thon (Aluminiumsilicat) mit Schwefelsäure, laugt das gebildete Aluminiumsulfat aus und setzt zu demselben Kaliumsulfat;

2) Aus Alaunschiefer (Alaunerde) einem mit Braunkohle und Schwefelkies (Eisenbisulfid) gemengten Thon. Man überlässt denselben der freiwilligen Verwitterung oder röstet ihn, wobei sich das darin enthaltene Eisenbisulfid zu Ferrosulfat und Schwefelsäure oxydirt:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = Fe''SO_4 + H_2SO_4.$$

Die Schwefelsäure ihrerseits zerlegt das Aluminiumsilicat und bildet Aluminiumsulfat. Die geröstete oder verwitterte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die Salzlauge concentrirt, wobei Ferrosulfat auskrystallisirt. In der Mutterlauge wird Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid in der Hitze aufgelöst. Beim Erkalten unter beständigem Umrühren scheidet sich der schwerlösliche Alaun in kleinen Krystallen (Alaunmehl) ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

3) Aus Alaunstein. Dies in Italien und Ungarn vorkommende Mineral ist ein Doppelsalz von Kaliumsulfat und Aluminiumdrittelsulfat, welches sich beim Glühen in Alaun, Aluminiumoxyd und Wasser zersetzt:

$$\left(K_2SO_4 + 3Al\left\{\begin{matrix}(HO)_4 \\ SO_4\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix} K_2 \\ Al \end{matrix}\right\} (SO_4)_4 + 2AlO_3 + 6H_2O.$$

Es wird daher zur schwachen Rothgluth erhitzt und ausgelaugt.

Der nach 1 und 2 dargestellte Alaun krystallisirt in wasserhellen Octaëdern, deren Ecken zuweilen durch Würfelflächen abgestumpft sind, daher sein Name octaëdrischer Alaun. Der nach 3 dargestellte Alaun krystallisirt in Würfeln. Man nennt ihn daher cubischen Alaun oder, da er vorzugsweise zu Tolfa bei Civita vechia im Römischen dargestellt wird, römischen Alaun. Um octaëdrischen in cubischen Alaun zu verwandeln, braucht man ihn nur aus einer Lösung krystallisiren zu lassen, welche etwas basisches Aluminiumsulfat enthält. Zu diesem Behufe versetzt man eine bei 50$^0$ mit Alaun gesättigte Lösung so lange mit Kaliumcarbonat als sich der entstandene Niederschlag (Drittelsulfat) wieder auflöst. Lässt man die Lösung hierauf erkalten, so krystallisirt der Alaun unverändert in seiner Zusammensetzung, aber in der Gestalt von Würfeln. Der cubische Alaun wird im Handel mehr geschätzt als der octaëdrische, weil letzterer häufig etwas Eisen enthält, das beim Färben schädlich wirkt, indem es die Farben verändert. Der in Würfeln krystallisirte Alaun kann aber kein Eisen enthalten, weil er nur aus Flüssigkeiten krystallisirt, die basisches Aluminiumsulfat enthalten; die Form des cubischen Alauns ist also ein Beweis seiner Reinheit.

Der Alaun besitzt einen zu Anfang etwas süssen, bald aber zusammenziehenden Geschmack. 100 Th. Wasser lösen davon bei 20$^0$ 16 Th., bei 100$^0$ 360 Th.; die Auflösung reagirt stark sauer. Beim Erhitzen schmilzt der Alaun zunächst in seinem Krystallwasser, verliert hierauf dieses unter starkem Aufblähen und verwandelt sich in eine schwammige Masse, welche in der Medicin als Aetzmittel Anwendung findet nnd den Namen gebrannter Alaun (Alumen ustum) führt. Erhitzt man den Alaun auf eine noch höhere Temperatur, so wird er unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid und O zersetzt und es hinterbleibt ein Gemenge von Aluminiumoxyd und Kaliumsulfat, welches letztere durch Wasser ausgezogen werden kann. Glüht man ihn mit Kohle gemengt, so hinterlässt er ein fein zertheiltes Gemenge von Aluminiumoxyd, Kaliumsulfid und Kohle, welches einen Pyrophor darstellt, indem es an feuchter Luft sich von selbst entzündet.

Der Alaun dient in der Färberei und Zeugdruckerei als Beizmittel (Mordant), zur Bereitung von Lackfarben, in der Gerberei zur Darstellung des sogenannten weissgaren Leders, in der Papierfabrikation zur Herstellung des unlöslichen Leims, als Klärungsmittel vieler Flüssigkeiten und in der Medicin als adstringirendes (zusammenziehendes) Mittel.

**Ammoniumaluminiumsulfat** (Ammoniumalaun): $\left.\begin{matrix}Am_2\\Al\end{matrix}\right\}(SO_4)_4$ . 24 aq., wird auf ähnliche Weise wie der gewöhnliche Alaun dargestellt, hat ganz das gleiche Aussehen und ganz ähnliche

Lösungsverhältnisse wie dieser, und da bei der vorwiegenden Verwendung des Alauns in der Färberei es sich nur um eine Aluminiumsalzlösung handelt und der weitere Gehalt an Kalium oder Ammonium unwesentlich ist, so wird in neuerer Zeit bei dem zunehmenden Gewinn von Ammoniumsalzen in den Leuchtgasfabriken meist Ammoniumalaun oder eine isomorphe Mischung von Kalium- und Ammoniumalaun fabricirt. Der Ammoniumalaun lässt sich leicht daran erkennen, dass er mit Kalium- oder Natriumlauge Ammoniakgas entwickelt.

**Natriumaluminiumsulfat** (Natriumalaun): $\left.\begin{matrix}Na_2\\Al\end{matrix}\right\}(SO_4)_4 . 24aq.$ hat ähnliche Eigenschaften wie der gewöhnliche Alaun, nur ist er schon in der Kälte im Wasser sehr leicht löslich und deshalb nicht gut krystallisirend, weshalb er in der Technik selten angewendet wird.

Die Beziehungen der angeführten drei Doppelsalze zu einander drückt man so aus, dass man sagt, das Kalium des gewöhnlichen Alauns könne durch das damit isomorphe Natrium oder Ammonium vertreten oder ersetzt werden.

Mit diesen drei Salzen ist aber die Reihe der Alaune noch nicht abgeschlossen. Es kann nämlich in dem gewöhnlichen Alaun ausser dem Kalium auch das Aluminium durch die damit isomorphen Metalle Eisen, Mangan und Chrom vertreten oder ersetzt werden, wodurch weitere Reihen von Doppelsalzen entstehen, deren Krystallform, deren Eigenschaften und deren Formel mit denen der übrigen Alaune übereinstimmen, nämlich:

$$\left.\begin{matrix}K_2\\Fe\end{matrix}\right\}(SO_4)_4 . 24aq. \text{ Eisenalaun,}$$

$$\left.\begin{matrix}K_2\\Mn\end{matrix}\right\}(SO_4)_4 . 24aq. \text{ Manganalaun,}$$

$$\left.\begin{matrix}K_2\\Cr\end{matrix}\right\}(SO_4)_4 . 24aq. \text{ Chromalaun.}$$

Auch in diesen Alaunen kann das Kalium wieder durch Natrium oder Ammonium vertreten werden, woraus ein Natriumeisenalaun, ein Ammoniumeisenalaun u. s. w. hervorgehen. Während die Aluminiumalaune farblos sind, sind die Eisen- und Manganalaune lichtviolett oder bräunlich, die Chromalaune dunkelschwarz violett. Bringt man einen Chromalaunkrystall in eine Aluminiumalaunlösung, so wächst er in demselben Sinne als er gebildet ist, fort; man hat dann im farblosen Octaëder einen dunklen octaëdrischen Kern von Chromalaun. Kommen verschiedene dieser Alaune in derselben Flüssigkeit gelöst vor, so krystallisiren dieselben daraus zusammen in denselben Krystallen aus und lassen sich auf diese Weise nicht trennen.

**Aluminiumnitrat** (Salpetersaure Thonerde): $Al(NO_3)_6 . 18 H_2O$, entsteht beim Auflösen des Aluminiumhydroxyds in Salpetersäure, krystallisirt schwierig, löst sich leicht im Wasser und Weingeist und zerfliesst an der Luft.

**Aluminiumphosphat** (Phosphorsaure Thonerde): $Al(PO_4)_2$, findet sich

mit verschiedenen Wassermengen als Wawellit und Türkis. Durch Fällen eines Aluminiumsalzes mit anderthalbfachsaurem Natriumphosphat dargestellt, ist es ein weisser, gallertiger, wasserhaltiger Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, löslich in Kalium- und Natriumlauge und Säuren.

**Aluminiumsilicat** (Kieselsaure Thonerde). Silicate des Aluminiums der verschiedensten Zusammensetzung finden sich in der Natur theils rein, theils mit anderen Silicaten verbunden weit verbreitet und in grossen Massen vor. Cyanit, Staurolit, Andalusit enthalten Aluminiumsilicat als alleinigen Bestandtheil, die Feldspäthe und Glimmerarten sind Verbindungen von Aluminiumsilicat mit Alkalisilicaten, die Granaten mit den Silicaten des Calciums, Magnesiums, Eisens und Mangans, die Zeolithe mit den Silicaten von Calcium, Barium und den Alkalimetallen etc.

Obwohl diese und ähnliche Silicate durch Wasser wie verdünnte Säuren gar nicht verändert zu werden scheinen, so erleiden sie doch in der Natur eine zwar allmählige, aber beständig fortschreitende Zersetzung, in deren Folge sie zum Theil ihren Zusammenhang verlieren und zur Bildung neuer Gemenge Veranlassung geben. Schon bei oberflächlicher Betrachtung vieler zu Tage liegenden Gesteinsmassen, die man zu den festesten und unveränderlichsten rechnet, sieht man, dass sie von aussen nach innen eine Zerstörung erleiden, oder, wie man dies gewöhnlich zu bezeichnen pflegt, verwittern. Die Mittel der Natur zur Zerstörung, d. h. Verwitterung der Silicatgesteine sind die abspülende Wirkung des Regens, die zerklüftende des Frostes und in chemischer Beziehung namentlich die Einwirkung des Kohlensäureanhydrids der Luft. Die Alkalien und Erdalkalien werden hierbei in Carbonate übergeführt, welche dann als normale oder saure Verbindung in wässerige Lösung gehen und Bestandtheil der Ackererde und Nahrungsmittel der Vegetabilien werden, während Aluminiumsilicat zurückbleibt.

Die Verwitterung des Feldspaths z. B. lässt sich, wenn man die intermediären Produkte, welche sich bei der Einwirkung von Wasser und Kohlensäureanhydrid auf denselben bilden, vernachlässigt, durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}K_2\\Al\end{matrix}\right\}Si_6O_{16} + 10H_2O + CO_2$$

Feldspath. Wasser. Kohlensäureanhydrid.

$$= AlSi_2O_7 . 2\,aq. + 4H_4SiO_4 + K_2CO_3$$

Aluminiumsilicat. Kieselsäure. Kaliumcarbonat.

Das durch Verwitterung des Feldspathes und ähnlicher Doppelsilicate entstandene Aluminiumsilicat entspricht der Zusammensetzung $AlSi_2O_7 . 2\,aq. = \left.\begin{matrix}H_2\\Al\end{matrix}\right\}(SiO_4)_2 . aq.$ oder weicht davon nur wenig ab und heisst Thon.

Man findet den Thon theils an Stellen, wo er unmittelbar entstanden ist, theils und zwar häufiger entfernt von seiner Ent-

stehungsstätte als Ablagerung, indem ihn Wasserströme hinwegführten und fremde Substanzen damit mengten. Je nach dem Grade seiner Reinheit unterscheidet man Kaolin oder Porzellanerde, Porzellanthon, Töpferthon, Lehm und Mergel.

Der Kaolin oder die Porzellanerde ist ein sehr reines Verwitterungsprodukt des Feldspaths, welches noch am Ort seiner Bildung lagert. Er ist weiss, weich, zerreiblich, mehr oder minder fettig anzufühlen und ist plastisch. d. h. er bildet mit Wasser einen mehr oder weniger zähen, knet- und formbaren Teig, der Wasser nicht durchlässt. Beim Trocknen des durchfeuchteten Kaolin zieht er sich zusammen, verliert seine Zähigkeit, behält aber seine Form bei, ohne zu zerklüften oder rissig zu werden. Bringt man den Kaolin nach dem Austrocknen in Wasser, so gibt er neuerdings die erwähnte plastische Masse. Wird er plötzlich einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so zerspringt er; bei langsam steigender Temperatur verliert er unterhalb der Glühhitze das chemisch gebundene Wasser, wobei er eine merkliche Volumverminderung erleidet (schwindet). Nach dem Glühen zerfällt er nicht mehr mit Wasser, aber ist porös und lässt Luft und Wasser durch. Einer je stärkeren Hitze er ausgesetzt war, um so dichter, klingender und härter ist er und um so mehr sind die Poren verengt. Der reinste Thon ist im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, wird aber darin weich, so dass er gebogen werden kann. Er löst sich nicht in Salz- und Salpetersäure, von Schwefelsäure wird er beim Erhitzen zersetzt und ist in Kaliumlauge löslich. Thon, welcher nur soweit erhitzt ist, dass er wasserfrei geworden (gebrannter Thon), wird noch durch Schwefelsäure zersetzt und ist noch in den ätzenden Laugen löslich, nach dem Glühen aber nicht mehr.

Der Porzellanthon oder feuerfeste Thon ist verschiedenartig gefärbt, bildet mit Wasser eine sehr zähe und plastische Masse, brennt sich weiss und ist wie der Kaolin im Porzellanofen unschmelzbar. Er enthält kleine Mengen von Kalk, Magnesia und Eisenoxyd etc. Die Feuerbeständigkeit der Thone lässt sich nicht mit Sicherheit durch die chemische Analyse ermitteln, weil schon sehr kleine Mengen fremder Substanzen, wie Kalium, Natrium, Calcium, Eisen und namentlich Phosphate in hoher Temperatur flussbildend sind; und weil es ferner von grossem Einfluss ist, ob der Thon die Kieselsäure sämmtlich gebunden oder zum Theil frei enthält. Empirisch bestimmt man die Strengflüssigkeit der Thone, indem man sie mit Quarzpulver gemischt einer hohen Temperatur aussetzt; je grösser der Quarzzusatz sein muss, um die Unschmelzbarkeit eines Thones bei einer bestimmten hohen Temperatur herbeizuführen, um so weniger feuerbeständig ist er.

Töpferthon nennt man unreinere Thonsorten, welche in der Regel durch Eisenhydroxyd und organische Körper stark gefärbt sind und ziemlich viel Calciumcarbonat enthalten. Sie brennen sich nicht weiss und schmelzen bei einer nicht sehr hohen Temperatur.

Durch Eisenhydroxyd gelb gefärbter Thon wird beim Brennen roth, weil das Eisenhydroxyd in rothes Eisenoxyd übergeht. Die reineren Thonsorten geben einen sehr zähen, knetbaren Teig, man nennt sie fette. Durch die Beimengung fremdartiger Stoffe verliert der Thon diese Eigenschaft mehr und mehr und heisst dann magerer Thon. Steigt der Gehalt an Calciumcarbonat bis fast zur Hälfte des Gewichts, so nennt man den Thon Mergel. Thone, welche viel Sand beigemengt enthalten, heissen Lehm.

Der Thon ist in geognostischer und technischer Beziehung ein sehr wichtiger Körper. Lager von plastischem Thon, welche dem Wasser keinen Durchgang gestatten, regeln vielfach den Lauf desselben, sowohl an der Erdoberfläche, als auch im Erdinnern. Gewisse fette Thonarten, welche man Walkererde nennt, werden zum Entfetten der Wollenstoffe (Walken der Tücher) und zum Vertilgen von Fettflecken gebraucht, wobei der Thon vermöge seiner Porosität das Fett aufnimmt. Thone, die durch Eisenhydroxyd roth (Ockererde) oder durch Eisen- und Manganhydroxyd braun (Sienische Erde) gefärbt sind, dienen als Farbmittel. Seine wichtigste Anwendung aber ist die zur Fabrikation der Thonwaaren.

Ackererde Man versteht unter Ackererde die lockere erdige Masse, welche die Erdrinde fast überall bedeckt. Sie ist ein Gemenge von mehr oder weniger feinvertheilten, in beständiger Zersetzung begriffenen Gesteinen und verwesten Resten von Pflanzen und Thieren (Humus). Die näheren Bestandtheile der Ackererde sind: Thon, Lehm, Sand, Kalk, Mergel und Humus. Je nachdem der eine oder der andere dieser Gemengtheile vorwaltet, unterscheidet man Thonboden, Lehmboden, Sandboden, Kalkboden, Mergelboden und Humusboden.

Die entfernteren Bestandtheile sind: Aluminiumverbindungen (Aluminiumsilicat und -Oxyd), Alkaliumsalze, (Kalium- und Natriumsilicat, — Sulfat, — Chlorid) Ammoniumverbindungen (Ammoniumcarbonat, — Sulfat, — Nitrat, — Nitrit), Calcium- und Magnesiumsalze, (Calcium- und Magnesium-Carbonat, — Sulfat, — Silicat, — Phosphat, — Nitrat, — Chlorid), Eisen- und Manganverbindungen (Eisen- und Mangan-Hydroxyd, — Silicat, — Carbonat, — Phosphat), Wasser, organische Substanzen, Freie Säuren (Kieselsäure- und Kohlensäureanhydrid, Salpetersäure, salpetrige Säure und Humussäuren). Nicht jede Ackerde enthält alle diese Verbindungen, stets aber enthält sie eine grosse Anzahl derselben.

Es ist bereits Seite 197 hervorgehoben worden, dass Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak und die oben genannten Bestandtheile der Ackererde als die Nahrungsmittel der Pflanzen anzusehen sind. Die Pflanzen nehmen die ersteren, die sogenannten atmosphärischen Nahrungsstoffe, theils durch die Blätter aus der Luft, theils durch die Wurzeln aus der Ackererde auf, und verarbeiten sie unter Mitwirkung der durch die Wurzeln aus

dem Boden aufgenommenen mineralischen Nahrungsstoffe, der Wärme und des Lichtes in organische Stoffe, in Cellulose, Stärkemehl, Eiweisskörper etc. Soll eine Pflanze kräftig wachsen und gedeihen und vollständig zur Reife gelangen, so müssen ihr alle zu ihrer Ausbildung nöthigen Nährstoffe in genügender Menge und in aufnehmbarer Form geboten werden. So geht z. B. eine Pflanze zu Grunde, wenn ihr Kohlensäureanhydrid entzogen wird, oder wenn ihr der Boden, in dem sie wurzelt, die nöthigen Mineralstoffe nicht in hinreichender Menge oder einen derselben gar nicht zu bieten vermag.

Nicht alle Pflanzen bedürfen die gleichen Mineralbestandtheile und genau in denselben Mengenverhältnissen. Ein bestimmter Boden, auf dem gewisse Pflanzen sehr gut gedeihen, weil sie dort die erforderlichen Mineralbestandtheile in hinreichender Menge finden, kann daher für andere Arten unfruchtbar sein, wenn in ihm die von letzteren benöthigten Substanzen nicht im richtigen Mengenverhältniss vorhanden sind oder ganz fehlen. Ein humusreicher Boden ist im Allgemeinen fruchtbarer als ein humusarmer, weil durch die fortschreitende Verwesung des Humus beständig Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak erzeugt werden, weil ferner der Humus reichlich Wasser und Ammoniak aus der Luft aufzusaugen und festzuhalten vermag, und weil er endlich durch die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid das Erdreich auflockert und die Verwitterung der Mineralstoffe befördert, sowie durch seine dunkle Farbe eine stärkere Erwärmung des Erdbodens durch die Sonnenstrahlen veranlasst. Bewohnt eine Vegetation, ohne dass die Produkte derselben von Zeit zu Zeit fortgeschafft werden, beständig einen Boden, so wird derselbe durch die verwesenden Pflanzen an Humus reicher und erhält zugleich die für das Leben der Pflanze unentbehrlichen Mineralbestandtheile zurück, welche der nachfolgenden Generation neuerdings wieder dienen können. Verwendet man aber den Boden zum Anbau von Nutzpflanzen, die man ganz oder theilweise erntet, so wird bei jeder Ernte dem Boden ein Theil seines Humus sowie seiner löslichen Mineralstoffe entzogen, und es muss, wenn diese Stoffe nicht ersetzt werden, seine Tragkraft abnehmen und die Cultur ihn endlich erschöpfen und unfruchtbar machen. Das Düngen der Felder mit thierischen Abfällen, Excrementen, Pflanzentheilen u. s. w. bezweckt, theils der Ackererde wieder Mineralstoffe zuzuführen, welche die darauf cultivirten Pflanzen zu ihrem Gedeihen erfordern, theils den verzehrten Humus zu ersetzen. Fehlen in der Ackererde nur gewisse für das Gedeihen bestimmter Pflanzenarten nöthige Mineralstoffe, so können diese durch künstlich auf passendem Wege erzeugte Salzgemenge (Mineraldünger) ersetzt werden.

Es muss übrigens hier hervorgehoben werden, dass die Entwicklung einer Pflanze nicht allein von der chemischen Zusammensetzung der Ackererde, sondern in hohem Maasse von ihrer

physikalischen Beschaffenheit abhängt. Die Art der Vertheilung, ob sie dicht oder locker ist, die Fähigkeit, Wasser und gewisse Substanzen, insbesondere Ammoniak, Kali, Phosphorsäure und Kieselsäure zu absorbiren und festzuhalten (vgl. S. 169), die Unterlage, welche entweder Wasser durchlässt oder für dieses undurchdringlich ist, sind fast ebenso wichtig.

**Thonwaaren.** Alle Thonarten lassen sich im Wasser zertheilen und bilden damit eine mehr oder weniger plastische, d. h. weiche knetbare Masse, die sich in jede Form bringen lässt, ohne elastisch zu sein. Werden die aus Thonbrei geformten Gegenstände gebrannt, so verlieren sie das Wasser, bleiben porös und lassen das Wasser durchsickern. Um ein Thongefäss zur Aufnahme von Flüssigkeiten tauglich zu machen, benutzt man daher entweder ein Gemenge, das beim Brennen zu einer halbgeflossenen, dichten Masse sich vereinigt, oder überzieht das Geräthe mit einer dünnen Schicht eines schmelzbaren Silicats, welches dann einen glasartigen, undurchdringlichen Ueberzug bildet (Glasur). Man kann hiernach die Thonwaaren in zwei Klassen theilen:

1. Halbgeschmolzene, nicht poröse und
2. Gesinterte, poröse Thonwaaren.

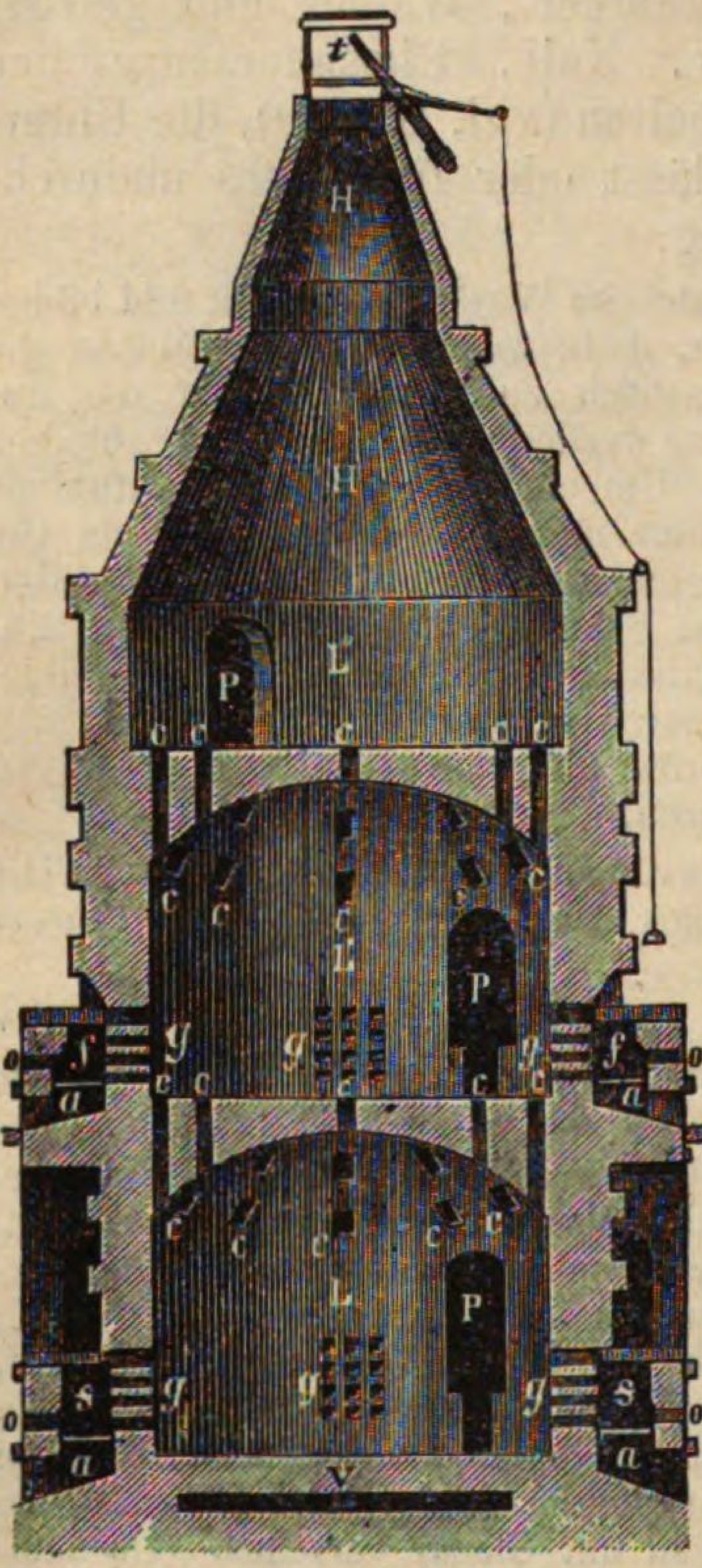
Zu der ersten Klasse gehört das Porzellan und das Steinzeug. Die Bruchflächen derselben haben ein fast glasiges Ansehen, saugen kein Wasser ein und kleben desshalb nicht an der Zunge.

Zu der zweiten Klasse gehören das Fayence, die Töpferwaaren und Ziegelsteine. Dieselben sind weniger fest, haben einen erdigen Bruch, saugen Wasser ein und kleben desshalb an der Zunge.

Porzellan. Die zur Fabrikation des Porzellans benutzte Masse besteht aus Kaolin und einem Flussmittel, durch welches es die glasige Beschaffenheit erhält. Dieses ist gewöhnlich Feldspath nebst etwas Quarz. Die Porzellanerde, an und für sich unschmelzbar, würde im Feuer sich nur zu einer erdigen undurchsichtigen Masse brennen, mit den Flussmitteln innig gemischt, schmelzen letztere bei der hohen Temperatur des Porzellanofens, umhüllen die Kaolinmolecüle und füllen die Poren aus. Obgleich das durch Brennen dieser Masse erhaltene Porzellan für Flüssigkeiten undurchdringlich ist, so wird es doch der grösseren Reinlichkeit wegen mit Glasur versehen. Da nämlich, wie erwähnt, ein vollständiges Schmelzen der Masse nicht erfolgt, so ist die Oberfläche des Porzellans rauh und matt und wird erst durch die Glasur glatt und glänzend. Als Glasur wendet man das Flussmittel ohne Kaolin an.

Der Kaolin, sowie Feldspath und Quarz, werden zunächst jedes für sich zwischen Granitsteinen mit Wasser zu einem höchst feinen Pulver gemahlen. Die gemahlenen Materialien werden hierauf geschlämmt und in dem gewünschten Verhältniss in Wasser aufgeschwemmt vermischt. Dann lässt man die Masse sich absetzen, zapft das überstehende Wasser ab und trocknet die Masse durch Auspressen des Breis in leinenen Beuteln bis zu einem gewissen Grade. Hierauf wird sie, um sie gleichförmig zu machen, geknetet und dann geformt. Das Formen der Gegenstände geschieht, wenn dieselben von kreisförmigem Querschnitt sind, auf der Töpferscheibe, sonst durch Pressen oder indem man dünnen Brei in Gypsformen giesst, welche das Wasser aufsaugen. Dann müssen die Gegenstände (dies gilt im Allgemeinen für jede Thonwaare) sehr vorsichtig und allmählig ausgetrocknet werden. Die lufttrockenen Gegenstände werden hierauf verglüht, d. h. sie werden so stark erhitzt, dass die einzelnen Theilchen zusammensintern. Hierbei schwindet die Masse und erlangt eine etwas grössere Festigkeit als im lufttrockenen Zustande, ist aber sehr porös. Diese Eigenschaft benutzt man, um die Glasur aufzubringen. Diese wird höchst fein gemahlen, in vielem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit aufgeschlämmt und die Gegenstände in dieselbe getaucht. Es zieht sofort Wasser in dieselben ein und eine dünne Schicht der Glasur setzt sich gleichmässig auf der Oberfläche des eingetauchten Gegenstandes ab. Man lässt die so überzogene Waare wieder gut aus-

Fig. 76.



trocknen und schreitet dann zum Garbrennen oder Glattbrennen des Porzellans.

Sowohl das Verglühen als das Glattbrennen findet in dem Porzellanofen statt, dessen Einrichtung aus Fig. 76 ersichtlich ist. Der Ofen ist ein Flammenofen mit 3 Etagen, welche durch flache Gewölbe von einander getrennt sind, aber durch runde Oeffnungen c in den Gewölben gelangt die Flamme aus der untern Abtheilung in die obere. Die beiden Etagen L und L′ dienen zum Glattbrennen, die obere L″ zum Verglühen des Porzellans. Zum Ein- und Austragen desselben dienen die Thüren P, welche während des Brennens vermauert werden. Das Feuern geschieht von besonderen Feuerkästen f aus, welche mittelst eines eisernen Schiebers verschlossen werden können. Man bringt etwas Holz durch die Oeffnung o nach f, zündet es an und sobald es lebhaft brennt, bringt man weiter Holz von oben nach f und verschliesst o. Die Luft tritt nun von oben, wo das Holz in die Feuerkästen geworfen wird, ein. Die Asche fällt in den Behälter a. Die Flamme gelangt vertheilt durch die Kanäle g in den Ofen, umspült dort die eingeschichteten Kapseln und streicht hierauf nach aufwärts in den essenartigen Raum H, durch den die Produkte der Verbrennung entweichen und der mittelst der Klappe t beliebig weit offen gehalten werden kann, um den Luftzug zu regeln.

Die lufttrocknen wie die verglühten und mit der Glasur versehenen Gegenstände werden niemals dem freien Feuer ausgesetzt, sondern stets in Kapseln gebrannt. Dieselben sind mehr oder weniger hohe, mit einem Boden versehene hohle Cylinder und werden aus feuerfestem Thon angefertigt. Sie werden mit ihrem Inhalte zu Säulen aufgeschichtet, wobei jede Kapsel der anderen zum Deckel dient, und im Ofen so vertheilt, dass die Flamme sie allseitig umspülen kann. Um den Gang des Brandes beobachten und beurtheilen zu können, sind in besonderen von aussen zugänglichen Kapseln Probescherben eingesetzt, von denen man von Zeit zu Zeit eine Probe herauszieht. Den Brand beginnt man mit einer schwächeren Hitze (Vorfeuer, Lavierfeuer), steigert diese nach einigen Stunden (Scharffeuer) und erhält dieses, bis die Waare die richtige Beschaffenheit hat, was in beiläufig 24 Stunden erreicht wird.

Das Porzellan ist die feinste und für die meisten Zwecke geeignetste Thonwaare. Es ist eine glasähnliche, aber nur durchscheinende Masse, ist sehr hart, gibt am Stahl Funken und lässt sich mit dem Messer nicht ritzen, ist klingend, weiss, verträgt bedeutende Temperaturwechsel, ohne zu zerspringen und wird von den gewöhnlichen Säuren nicht angegriffen. Da das Porzellan bei dem Garbrennen in einen weichen Zustand übergeht, ist es nöthig, dass die Gegenstände auf möglichst breiter Basis aufstehen, um einem Verziehen vorzubeugen. Desshalb stehen dieselben auf dem Boden der Kapsel mit einem Ring auf, an welcher Stelle die Glasur vorher entfernt ist, um ein Anschmelzen zu verhindern. Alle Porzellangefässe zeigen daher an der Stelle, mit der sie

auf der Unterlage stehen, keine Glasur. Porzellan, welches nicht mit Glasur versehen und sogleich glattgebrannt wird, heisst Biscuit. Dasselbe wird zu Figuren und Statuen verwandt; es hat eine weniger glatte Oberfläche und schmutzt desshalb leicht.

Das Porzellan wird oft bemalt. Man bedient sich dazu derselben Metalloxyde wie zur Glasmalerei. Man unterscheidet das Malen unter der Glasur und das auf der Glasur. Zu dem ersteren können nur Kobaltoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd und Titansäureanhydrid benutzt werden, da nur diese die Temperatur des Glattbrennens ertragen, ohne sich zu verflüchtigen. Desshalb wird das Porzellan meistens auf der Glasur bemalt. Die Farben werden mit einem Flussmittel, d. h. einem leicht schmelzbaren Glase gemengt auf die Glasur aufgetragen und in einer Muffel bei niedriger Temperatur vorsichtig aufgeschmolzen.

Steinzeug. Dasselbe wird aus einem weniger reinen Thon hergestellt, welcher nicht ganz feuerfest ist oder durch einen feldspathartigen Zusatz beim Brennen eine glasartige Beschaffenheit annimmt. Das Brennen geschieht in sogenannten liegenden Flammöfen, weil hier keine Kapseln angewendet werden und das Uebereinanderschichten der Geräthe desshalb nur im beschränkten Masse stattfinden kann. Eine besondere Glasur gibt man dem Steinzeug nicht, ertheilt jedoch demselben eine glatte Oberfläche, indem man in die in voller Gluth befindlichen Oefen Kochsalz hineinwirft. Dasselbe verflüchtigt sich und wird durch die Kieselsäure des Thones bei Gegenwart von Wasserdampf, der aus dem Brennmaterial stammt, zersetzt, Chlorwasserstoffsäure entweicht und das Natrium verbindet sich mit dem Thon zu einem glasartigen Natriumaluminiumsilicat, das der Oberfläche der Geräthe ein glattes Ansehen ertheilt.

Das Steinzeug ist klingend, sehr fest, so dass es am Stahl Funken gibt, undurchsichtig oder höchstens an den Kanten durchscheinend und meistens von grauer Farbe. Es verträgt raschen Temperaturwechsel schlecht, kann desshalb zu Kochgeschirren nicht verwendet werden, ist aber sehr geeignet zu Mineralwasserkrügen, Milchnäpfchen, Gefässen zum Einmachen der Früchte etc., sowie, da es von gewöhnlichen Säuren nicht angegriffen wird, zu Geräthen für chemische Zwecke wie Woulf'sche Flaschen, Verbindungsröhren, Hähne u. dergl.

Fayence. Die Fayence hat ihren Namen von der Stadt Fayence in Italien, wo derartige Gefässe vorzugsweise gefertigt wurden. Zu ihrer Darstellung benutzt man Thonsorten, welche Calciumcarbonat enthalten, unter Zusatz von gemahlenem Quarz oder Feuerstein, um die Masse etwas strengflüssiger zu machen. Die Bereitung der Masse und das Formen der Gegenstände geschieht in derselben Weise wie beim Porzellan. Die Geschirre werden, wie das Porcellan, in Thonkapseln zweimal gebrannt. Das erste Brennen geschieht bei Rothgluth, so dass die Geschirre zusammensintern und gleich die ganze Schwindung durchmachen. Die hartgebrannten Gegenstände werden mit der Glasur — einem bleihaltigen Glase — versehen und zum zweitenmal gebrannt. Bei der Fayence ist der erste Brand der stärkste, beim Porzellan der zweite. Wurde zur Herstellung der Geschirre gefärbter Thon angewendet, so versieht man dieselben mit Emailglasur, d. h. man macht das Bleiglas durch Zusatz von Zinnoxyd undurchsichtig, um die Missfarbe zu verdecken. Weil die Fayence beim Brennen nicht erweicht, bedürfen die einzelnen Stücke nur einer Unterstützung an wenigen Punkten, wozu man drei dreiseitige Stifte von gebranntem Thon benutzt, auf denen die in die Kapseln eingesetzten Stücke mit der Unterseite ruhen. Nach dem Brennen bleibt an jedem Stück an den drei betreffenden Stellen eine kleine kaum bemerkbare Narbe zurück.

Die Fayence ist undurchsichtig, von geringerer Festigkeit als Porzellan, auf dem Bruche ganz erdig und porös und nicht selten durch Eisenoxyd röthlich gefärbt. Die Fayence wird zu Koch- und Essgeschirren, sowie zu verschiedenen Luxusgegenständen verarbeitet. Das Verzieren der Fayence geschieht auf verschiedene Art unter der Glasur, wozu man im Allgemeinen dieselben Farben benutzt wie zum Bemalen des Porzellans.

T ö p f e r w a a r e n. Zur Herstellung derselben verwendet man einen fast überall vorkommenden, gefärbten, Eisenhydroxyd und Calciumcarbonat enthaltenden Thon. Man wendet der Vorbereitung des Thons im Ganzen wenig Sorgfalt zu, lässt ihn durchfeuchtet einige Zeit liegen, knetet ihn dann und sucht die eingemengten Steinchen möglichst daraus zu entfernen. Für Geräthe, welche Flüssigkeiten aufnehmen sollen, kommt Glasur zur Anwendung. Die Geschirre werden auf der Töpferscheibe geformt, an der Luft gut getrocknet, mit der Glasur versehen und dann gebrannt. Als Glasur benutzt man Bleioxyd oder ein Gemenge von Bleioxyd und Thon, welche beim Brennen einen leicht schmelzbaren glasigen Ueberzug von Bleialuminiumsilicat bilden, dem man durch Zusatz von Metalloxyden zuweilen eine bestimmte Farbe ertheilt, so durch Hammerschlag oder Braunstein eine braune, durch Kupferoxyd eine grüne, durch Zinnoxyd eine weisse. Bleihaltige Glasuren können, besonders wenn sie schlecht eingebrannt sind, leicht schädliche Folgen für die Gesundheit des Menschen haben, wenn in solchen Gefässen saure Speisen aufbewahrt werden. Bleifreie Glasuren — Soda, Sand und Thon — verdienen desshalb immer den Vorzug vor bleihaltigen, sind aber auch meistens theuerer. Die Oefen, in welchen die Geschirre gebrannt werden, sind, wie beim Steinzeug, liegende Flammöfen und kommt die Flamme direkt mit dem Gegenstande in Berührung.

Die Schmelztiegel der Chemiker und Hüttenleute werden aus feuerfestem Thon, dem man oft schon gebrannte und gepulverte Tiegelmasse beimischt, hergestellt. Am bekanntesten sind die Tiegel von Grossalmerode in Hessen, die desshalb den Namen h e s s i s c h e T i e g e l führen. Die P a s s a u e r T i e g e l bestehen aus $^1/_3$ feuerfestem Thon und $^2/_3$ Graphit und eignen sich vorzugsweise zum Schmelzen von Metallen.

Z i e g e l. Zu denselben wird Lehm verwendet, den man mit Wasser einweicht und durch Durchtreten des Breis oder durch Knet- und Thonschneidmaschinen von gröberen Verunreinigungen (Kieselgerölle, Kalkstein, Gyps) befreit. Auf Entfernung der genannten Körper muss die grösste Sorgfalt verwendet werden, weil ihr Vorhandensein die nachtheiligsten Einflüsse auf die Ziegelmasse ausübt. Die Kieselsteine zersprengen beim Brennen den Ziegel, da sie sich ausdehnen, während der Thon sich zusammenzieht; das Calciumcarbonat und der Gyps werden gebrannt, ziehen in diesem Zustande an der Luft Wasser und Kohlensäureanhydrid an und zerbröckeln dadurch die Steine. Um das Schwinden der dicken Backsteine zu vermindern und dem dadurch bedingten Zerbersten der Masse möglichst zuvorzukommen, wird der Lehm meistens mit Sand, Kohlenklein und ähnlichen Substanzen gemengt. Aus der gut durchgearbeiteten Masse werden die Ziegelsteine mit Hilfe eines hölzernen Rahmens aus freier Hand oder wohl auch mit einer Maschine in Formen g e s t r i c h e n, an der Luft getrocknet und im lufttrockenen Zustande in verschieden construirten Oefen gebrannt. Beim Brennen der Ziegel muss die Hitze an allen Stellen möglichst gleichförmig sein, was aber nie ganz vollständig zu erreichen ist, wesshalb an den heissesten Stellen der Oefen der sehr leicht schmelzbare Thon oft halbflüssig wird, während sich an anderen Stellen die Ziegel nicht gar brennen. Letztere kommen bei dem nächsten Brande wieder in den Ofen. Ziegel, welche eine oberflächliche Schmelzung erlitten haben (K l i n k e r), eignen sich wegen ihrer Glätte nicht zum Bau, werden aber zum Auskleiden von Bassins und Aehnlichem mit Vortheil benutzt.

Zur Herstellung f e u e r f e s t e r S t e i n e (C h a r m o t t e s t e i n e) für Feueranlagen wendet man feuerfesten Thon an, dem man, um die Strengflüssigkeit zu steigern und das Schwinden und Rissigwerden beim Brennen zu verhindern, schon gebrannten Thon (Charmotte) zusetzt.

**Ultramarin**, eine der schönsten blauen Farben, als Mineral den L a s u r s t e i n bildend, wurde früher durch Pulverisiren des letzteren dargestellt. Seit man die chemische Zusammensetzung desselben erkannt hat, ist es gelungen, das Ultramarin künstlich

darzustellen. Man glüht zu diesem Zwecke ein Gemenge von reinem Thon (Kaolin), Natriumsulfat und Kohle, lässt dann die Masse bei abgehaltener Luft erkalten und behandelt sie feingepulvert öfters mit Wasser, wobei ein schönes grünes Pulver zurückbleibt, das unter dem Namen grünes Ultramarin als Farbmaterial Anwendung findet. Aus demselben wird nun das eigentliche blaue Ultramarin durch schwaches Glühen an der Luft, am besten unter Zusatz von S dargestellt. Nach der Röstung wird die Masse feingepulvert, zur Entfernung aller löslichen Salze mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und zuletzt feingemahlen.

Das Ultramarin ist ein lebhaft blaues, im Wasser unlösliches Pulver. Es widersteht dem Einflusse des Lichtes und der Luft, wird durch Basen (Kalk) nicht, wohl aber durch Säuren und sauer reagirende Salze (Alaun) verändert. Dieselben zersetzen es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von S und Kieselsäure. Es ist Natriumaluminiumsilicat verbunden mit Natriumsulfid und Natriumhyposulfit. Ueber die wahre Constitution des Ultramarins, sowie über die Ursache der Färbung desselben ist man noch nicht im Klaren.

Das Ultramarin wird als Anstrichfarbe, sowie in dem Kattun- und Tapetendruck und zum Bläuen des Papieres, der Wäsche, der Stärke, des Zuckers, der Stearinkerzen u. s. w. benutzt.

V. Erkennung. Schwefelwasserstoff fällt die Aluminiumsalze nicht, aber Ammoniumsulfid gibt einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Alkalihydroxyde und Ammoniak geben in ihren Lösungen einen gallertartigen Niederschlag, der sich in Kalium- und Natriumlauge löst, in Ammoniakflüssigkeit aber unlöslich ist. Alkalicarbonate fällen Aluminiumhydroxyd unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid. — Erhitzt man eine Aluminiumverbindung, mit der Lösung von Kobaltnitrat befeuchtet, auf Kohle vor dem Löthrohr, so färbt sie sich schön blau (Kobaltultramarin).

VI. Entdeckung. Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 pulverig, dann 1845 in compaktem Zustande, jedoch nur im Kleinen erhalten. 1854 stellte es Sainte Claire Deville in grösserem Maassstabe dar und zeigte seine Anwendbarkeit. Der Alaun wie seine Anwendung in der Färberei war schon in den ältesten Zeiten bekannt.

## Cer. Ce. Lanthan. La. Didym. Di.

A. G. = 92. A. G. = 92. A. G. = 95.

Diese drei Elemente kommen stets zusammen in wenigen und seltenen Mineralien vor, namentlich im Cerit, einem Cer-, Lanthan- und Didymsilicat. Die Eigenschaften der drei Metalle sind so ähnlich, dass es bis jetzt äusserst schwierig ist, sie vollständig und quantitativ von einander zu trennen. Das aus dem Gemenge der drei Chloride durch Natrium reducirte, dabei zu kleinen Kugeln geschmolzene Metall oxydirt sich an feuchter Luft und verbrennt beim Erhitzen mit ausserordentlichem Glanz.

Das Ceroxyd wurde 1803 von Berzelius und Hisinger und gleichzeitig von Vauquelin entdeckt. Mosander fand darin 1839 das Oxyd des Lanthans und 1842 das des Didyms.

## Yttrium. Y. Erbium. E.

A. G. = 61,7. A. G. = 112,6.

Diese beiden Elemente kommen selten und stets zusammen vor, vorzugsweise im Gadolinit, einem Silicate, welches auch Beryllium, Cer, Lanthan und Didym neben anderen Metallen enthält. Die bis jetzt noch nicht von einander getrennt erhaltenen Metalle bilden zusammen ein aus metallisch glänzenden Schuppen bestehendes schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen mit blendendem Licht verbrennt.

Das Oxyd des Yttriums, die Yttererde, wurde 1794 von Gadolin entdeckt. Mosander zeigte 1843, dass darin noch ein anderes Oxyd, die Erbinerde, enthalten ist.

## § 52. Eisengruppe.

### (Vierwerthige Metalle.)

Die Metalle dieser Gruppe, Eisen, Mangan, Chrom und Uran, sind nicht flüchtig, zersetzen das Wasser bei hoher Temperatur und werden von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Mit O verbinden sie sich in mehreren Verhältnissen; ihre Oxydationsstufen repräsentiren alle Klassen von Oxyden (basische, saure, indifferente und salzartige).

Sie bilden zwei Reihen von Verbindungen. In der ersten Reihe, den monatomen Verbindungen, tritt nur ein einziges Metallatom auf, welches sich meistens nicht sättigt und sich dann, obwohl vierwerthig, gerade wie ein zweiwerthiges Element verhält. Sie schliessen sich als solche den Metallen der Magnesium- und Zinkgruppe an, mit denen sie alsdann grosse Aehnlichkeit zeigen. In der zweiten Reihe, den diatomen Verbindungen, sind zwei Atome des Metalls wie bei dem Aluminium in der Art miteinander verbunden, dass sie gegenseitig unter sich eine Verwandtschaftseinheit ausgetauscht, d. h. ein Doppelatom gebildet haben:

$$M^{IV} + M^{IV} = \begin{matrix} M\equiv \\ | \\ M\equiv \end{matrix} = \mathbf{M}^{VI}$$

Wie wir in der Einleitung (§ 34) bereits erwähnt haben, können die Namen dieser zwei Arten von Verbindungen mit Hilfe des deutschen Namens oder mit Hilfe des lateinischen Namens der betreffenden Metalle gebildet werden. Wir werden uns in Folgendem bei den monatomen Verbindungen der auf erstere Art, bei den diatomen Verbindungen dagegen der auf letztere Art gebildeten Namen bedienen, z. B.:

| | |
|---|---|
| $Fe''O$ Eisenoxydul | $\mathbf{Fe}O_3$ Ferrioxyd |
| $Fe''(OH)_2$ Eisenhydroxydul | $\mathbf{Fe}(OH)_6$ Ferrihydroxyd |
| $Fe''Cl_2$ Eisenchlorür | $\mathbf{Fe}Cl_6$ Ferrichlorid |
| $FeSO_4$ Eisensulfat | $\mathbf{Fe}(SO_4)_3$ Ferrisulfat. |

# Eisen. Ferrum. Fe.

A. G. = 56; V. G. = 7,8.

I. Vorkommen. Das Eisen findet sich im gediegenen Zustande in der Natur nur selten, hauptsächlich als sogenanntes Meteoreisen in den Meteorsteinen oder Aërolithen, welche von Zeit zu Zeit aus dem Weltraum auf unsere Erde niederfallen. Mit anderen Elementen verbunden dagegen kommt es in der Natur sehr verbreitet und in grosser Menge vor, theils mit O verbunden als Magneteisenerz, Rotheisenerz, Brauneisenerz, theils mit S verbunden als Schwefelkies und Magnetkies, theils als Carbonat, Spatheisenstein, oder als Silicat. Es ist ferner ein Bestandtheil vieler anderen Mineralien, der Ackererde und der Pflanzen- und Thierkörper.

II. Gewinnung, Eigenschaften und Anwendung. Chemisch reines Eisen kann durch Reduction von reinem Eisenoxyd mit H dargestellt werden. Man bringt das Oxyd in eine Glas- oder Porzellanröhre und glüht diese, während trocknes Wasserstoffgas durchstreicht. Das Eisen bleibt dann als ein schwarzgraues Pulver (Ferrum hydrogenio reductum) von so feiner Zertheilung zurück, dass es, wenn es nicht zu stark erhitzt wurde, zu Eisenoxyd verglimmt, sobald es aus der Wasserstoffatmosphäre heraus an die Luft kommt (pyrophorisches Eisen). Nimmt man die Reduction dagegen in einer hohen Temperatur vor, so verdichtet sich das metallische Eisen, nimmt Metallglanz an und oxydirt sich in trockener Luft nicht mehr. Im zusammenhängenden Zustande erhält man reines Eisen, wenn man Stickstoffeisen: $Fe_2N$, mässig erhitzt, während H darüber geleitet wird, wobei Ammoniak entweicht.

Das reine Eisen ist im zusammenhängenden Zustande silberweiss, sehr glänzend und so weich, dass es mit dem Messer geschnitten werden kann. Es ist ductil und hämmerbar, wird in der Rothgluth weicher und zäher und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weissglühhitze zusammenschweissen zu lassen, d. h. es lassen sich zwei Eisenstücke, welche eine oxydfreie Oberfläche haben, bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, gehört aber zu den strengflüssigsten, d. h. schwerstschmelzbaren Metallen. Es krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern. An der Luft wird es weit rascher als gewöhnliches Eisen oxydirt.

Das in der Technik verwandte Eisen enthält stets C und nach dem verschiedenen Gehalt an diesem Element unterscheidet man 3 verschiedene Arten von Eisen:

Roheisen oder Gusseisen mit 2—5 Proc. C;
Stahl mit $^1/_2$—2 Proc. C;
Stabeisen oder Schmiedeeisen mit weniger als $^1/_2$ Proc. C.

In dem Maasse als das Eisen sich mit C verbindet, erniedrigt sich der Schmelzpunkt desselben. Stabeisen, welches dem reinen

Eisen hinsichtlich seiner Eigenschaften am nächsten steht, wird in der Ofenhitze nicht flüssig, sondern nur weich. Stahl schmilzt bei 1700° bis 1900°, Roheisen bei 1400° bis 1600°.

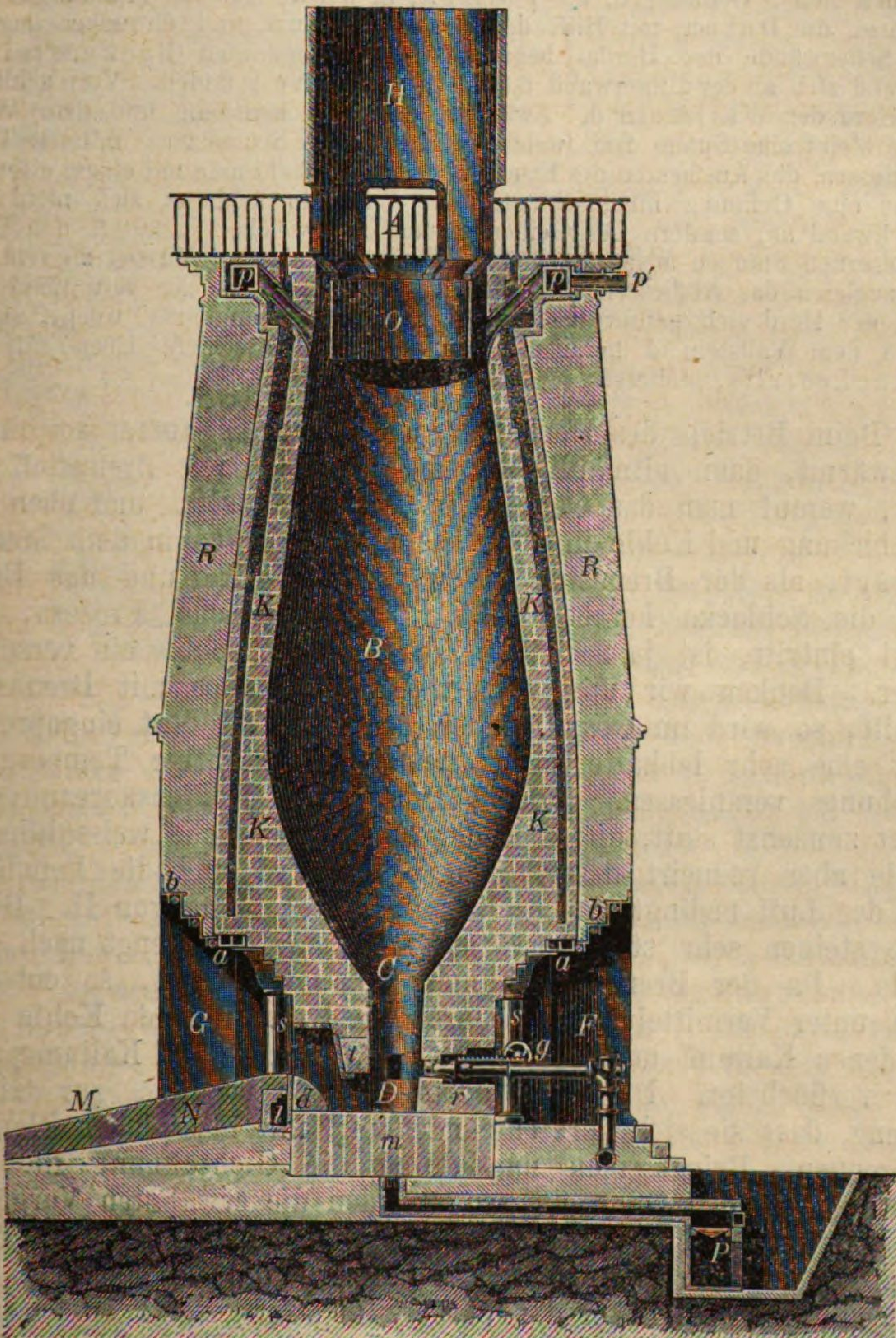
1. Das Roheisen oder Gusseisen wird immer zunächst aus den eisenhaltigen Mineralien gewonnen, seine Erzeugung geht der des Stahls und des Stabeisens voran. Von den oben genannten Verbindungen des Eisens sind es die Oxyde und das Carbonat, die zur Gewinnung des Roheisens dienen; sie heissen Eisenerze. Sie finden sich selten rein in der Natur. Meistens sind es Gemenge von eigentlichen Eisenverbindungen mit Silicaten oder Carbonaten. Zur Auflockerung und zur Entfernung von Wasser, Kohlensäureanhydrid und einer kleinen Menge von S, welcher als Schwefelkies selten fehlt, werden die Erze häufig vor dem Ausschmelzen zuerst geröstet. Sie werden hierauf gehörig zerkleinert und reichere Erze in der Regel mit ärmeren gemischt, gattirt, so dass das Gemenge einen bestimmten mittleren Metallgehalt hat, der nach der Erfahrung die grösste Ausbeute gibt. Dieses Gemenge wird nun, mit Holzkohlen oder Koks gemengt, in Gebläseschachtöfen stark erhitzt, wobei das Eisen aus seinen Oxyden reducirt wird. Die Kohle wirkt hierbei als Brennmaterial und als Reductionsmittel.

Auf den Erfolg der ganzen Gewinnung nehmen die fremdartigen Mineraltheile, die Gangart, mit denen die Erze verwachsen oder durchdrungen sind, einen sehr namhaften Einfluss. Man wäre nicht im Stande, in den Eisenhochöfen aus ganz reinem Eisenoxyd Eisen zu gewinnen. Es muss neben diesem noch ein anderer schmelzbarer Körper entstehen, welcher das Metall vor der Einwirkung der Gebläseluft schützt, und dazu dienen bei den Eisenerzen Silicate, welche mit dem Eisen gleichzeitig schmelzend die Schlacke bilden, die sich über dem schwereren Metalle ansammelt und mit demselben von Zeit zu Zeit aus dem Ofen geschafft werden muss. Besteht die das Erz begleitende Gangart aus sehr kieselreichen Silicaten, so binden diese beim Schmelzen eine namhafte Menge Eisen, welches dadurch nicht nur sich der Abscheidung entzieht, sondern zugleich auf die Beschaffenheit des Produkts einen nachtheiligen Einfluss ausübt. Ist ferner die Art der Beimengung geeignet, ein sehr strengflüssiges oder im Gegentheil ein sehr leicht schmelzbares Silicat hervorzubringen, so kann in beiden Fällen namhafte Störung des ganzen Betriebes eintreten. Um die richtige Beschaffenheit der Schlacke, d. h. eine Schlacke, welche bei derselben Temperatur schmilzt, bei welcher das Eisen flüssig wird, zu erzielen, setzt man den Erzen häufig fremde Mineralien zu, welche dann Zuschläge genannt werden. Ist die Gangart kieselsäurereich, so setzt man Kalkstein, zuweilen selbst gebrannten Kalk zu; ist sie kalksteinartiger Natur, so dient Quarz, Thon, Basalt und Aehnliches als Zuschlag. Die gattirten und mit den Zuschlägen gemengten Erze nennt man die Beschickung;

dieselbe darf nicht über 50 Proc. Eisen enthalten. Die Schachtöfen, welche zur Verschmelzung der Erze dienen, haben $9^m$ bis $16^m$ Höhe und $4^m$ bis $6^m$ Durchmesser und werden Hochöfen genannt.

Fig. 77 stellt einen solchen Ofen im Durchschnitt dar. A B C D ist der Schacht, dessen innerer Theil oder Kernschacht K von 4 starken Guss-

Fig. 77.



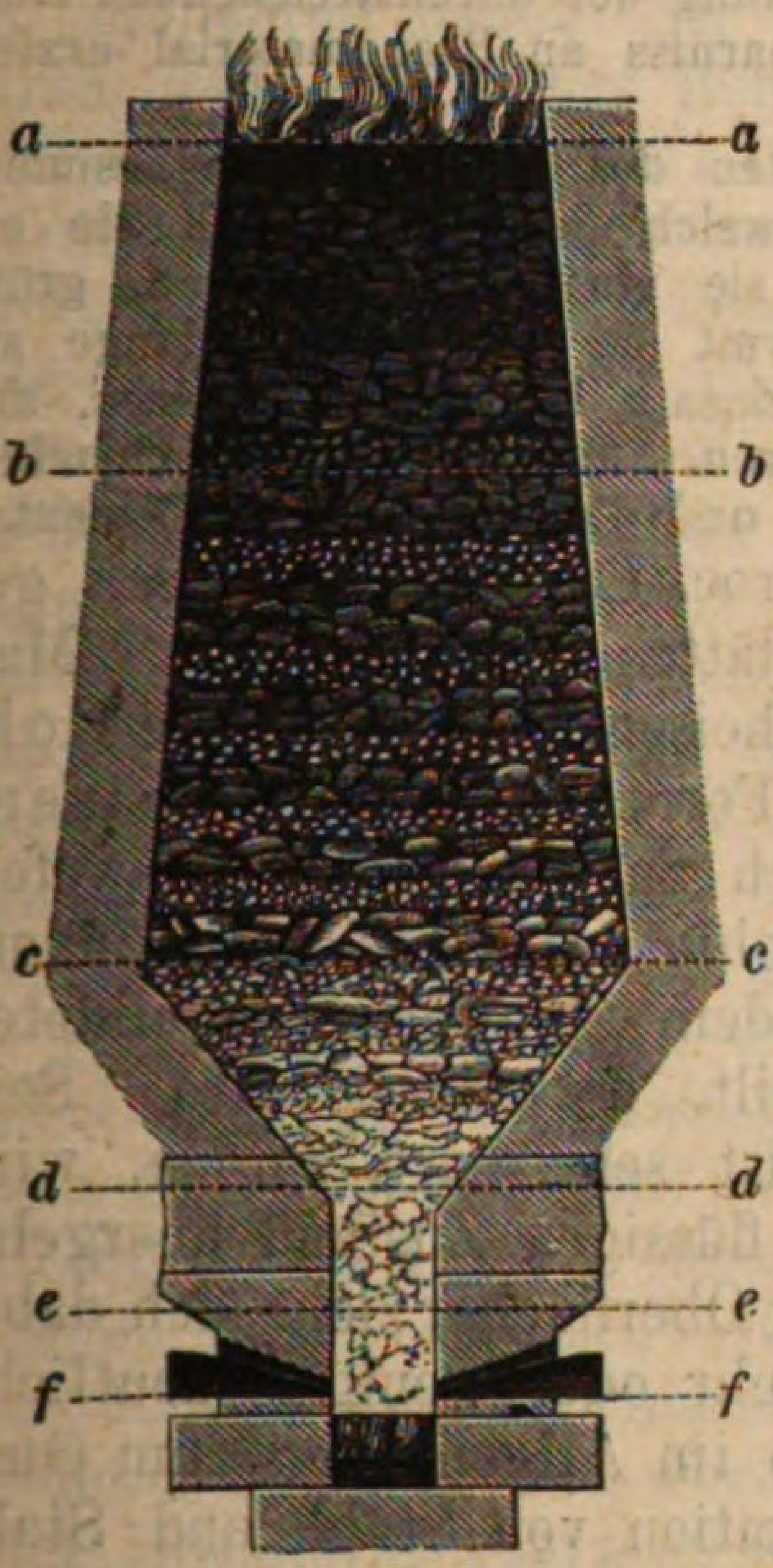

eisensäulen S, auf deren Consolen ein gusseiserner ringförmiger Kasten a ruht, getragen wird. Das äussere Gemäuer, der Rauhschacht R, wird von vier Eckpfeilern gestützt, zwischen welchen gusseiserne Tragbalken b liegen, welche

die 3 Formengewölbe F, sowie das Arbeitsgewölbe G überdecken. Zwischen Kernschacht und Rauhschacht ist ein Raum ausgespart, welcher mit schlechten Wärmeleitern wie Schlacken, Asche gefüllt ist. Der obere Theil des Schachtes, die Gicht A, ist häufig mit einer essenartigen Fortsetzung H, dem Gichtmantel, versehen. Nach unten erweitert sich der Schacht und heisst an der weitesten Stelle B, Kohlensack. Hierauf verengt er sich nach abwärts und bildet die Rast B C, welche sich nach unten in einen senkrecht niedergehenden Theil, das Gestell C D zusammenzieht, auf dessen unterem Theile, dem Herde D, sich die Schmelzprodukte sammeln. In dem Gestelle befinden sich 3 Oeffnungen, die Formen, in welche sich die Mündungen des Gebläses, die Düsen, mit Hilfe des Getriebes g aus- und einrücken lassen. Die Seitenwände des Herdes begrenzen die sogenannten Backensteine, während sich an der Hinterwand die Rückensteine r finden. Vorn schliesst den Herd der Wallstein d. Zwischen einem Backensteine und dem Wallsteine bleibt eine Spalte frei, welche während des Schmelzens mittelst Thon geschlossen, das Ausfliessen des Eisens vermittelt, sobald man mit einem eisernen Spiess eine Oeffnung hineinschlägt. Der Wallstein schliesst sich nicht der Gestellwand an, sondern lässt einen Raum frei, welcher gestattet, den Herd mit eisernen Stangen auszuräumen, von festgeschmolzenen Massen zu reinigen und zugleich das Abfliessen der sich ansammelnden Schlacke vermittelt, die, wenn der Herd sich gefüllt hat, zwischen dem sogenannten Tümpelstein t und dem Wallstein d herausdringt und über die schiefe Ebene M, die Schlackentrift, abfliesst.

Beim Betrieb des Hochofens wird derselbe zuerst sorgfältig angewärmt, dann allmählig bis an die Gicht mit Brennstoff gefüllt, worauf man das Gebläse in Thätigkeit setzt und oben die Beschickung und Kohle in abwechselnden Schichten in dem Maasse einträgt, als der Brennstoff unten verzehrt wird und das Eisen und die Schlacke herabschmilzt. Der chemische Prozess, der dabei eintritt, ist je nach den Zonen des Schachtes ein verschiedener. Denken wir uns vorerst den Ofen blos mit Brennstoff gefüllt, so wird im Gestelle über der Form die dort eingepresste Luft eine sehr lebhafte Verbrennung und mächtige Temperaturerhöhung veranlassen. Die Bildung von Kohlensäureanhydrid findet zunächst statt, die über der Form befindliche weissglühende Kohle aber reducirt dasselbe zu Kohlenoxyd und die Feuchtigkeit der Luft bedingt gleichzeitig die Abscheidung von H. Beide Gase steigen sehr stark erwärmt mit dem N gemengt nach aufwärts. Da der Brennstoff immer Alkalien enthält, so entsteht auch unter Vermittelung des durch die weissglühende Kohle entstandenen Kaliums aus N und C Cyan, welches als Kaliumcyanid sich verflüchtigt. Die Gase gelangen noch so heiss zur Gichtöffnung, dass sie sich dort entzünden und mit blassblauer Flamme verbrennen. Bringt man nun durch die Gichtöffnung die Beschickung in den Ofen ein, so erleiden die erwähnten Vorgänge eine namhafte Abänderung. Im obersten Theile des Schachtes, (Fig. 78), der Vorwärmzone a b, wird die Beschickung vorgewärmt und wird dabei die Vorbereitung fortgesetzt, welche das Rösten bezweckte. In einer tieferen Zone, der Reduktionszone b c, wird das Erz durch das durchströmende heisse Kohlenoxydgas und H reducirt. Die Reduction geht um so leichter vor sich,

je poröser das Erz war und gibt einerseits zur Entstehung einer schwammigen Masse von metallischem Eisen, andrerseits zur Bildung von Kohlensäureanhydrid und Wasser Veranlassung. Weiter unten, in der Kohlungszone c d, kommt das reducirte Eisen mit stark erhitzter Kohle und mit kohlenden Gasarten, namentlich Kohlenoxydgas, dampfförmigem Kaliumcyanid und freiem Cyangas zusammen, nimmt C auf und verwandelt sich in das leichter als reines Eisen schmelzbare Roheisen oder Gusseisen. Das Kohlenoxyd verwandelt sich dabei in Kohlensäureanhydrid, indem es an das Eisen C abgibt. So vorbereitet kommt allmählig das Eisen in das Gestell, in dessen oberem freien O nicht enthaltenden Theil, der Schmelzzone d e, die Schmelzung von Schlacke und Roheisen nahe gleichzeitig eintritt. Die Schlacke, ein Calcium-Aluminiumsilicat, fällt mit dem Eisen, dasselbe umhüllend, tropfenweise vor der Form in den Herd nieder und schützt das Eisen auf seinem Wege vor der oxydirenden Gebläseluft, sowie im Herde selbst vor der weiteren Einwirkung des O. Die hohe Temperatur und reducirende Wirkung der vorhandenen Kohlenstoffverbindungen äussert sich aber nicht allein gegenüber dem Eisen, sondern scheidet auch andere Körper aus ihren Sauerstoffverbindungen ab, so namentlich P und S, Si, As und Mangan. Diese Körper mengen sich dem Eisen bei und ändern seine Eigenschaften mannigfaltig ab. Je höher die Temperatur im Ofen ist, um so leichter findet eine reichlichere Reduction und Beimengung der verunreinigenden Bestandtheile statt. In dem untern Theil des Gestells, der Oxydations- oder Verbrennungszone e f, wird die Kohle zu Kohlenoxyd, hauptsächlich aber zu Kohlensäureanhydrid verbrannt. In dem Maasse, wie hier das Brennmaterial verbrennt, sinkt die übrige Masse nach und gelangt so durch alle Theile des Ofens. Im Herde sondern sich die geschmolzenen Massen nach ihrem Volumgewicht, zu oberst die Schlacke. Ist der Herd mit Eisen gefüllt, so wird die zwischen dem Wallstein und den Backsteinen befindliche Spalte durchstochen (alle 8—12 Stunden) und das Eisen fliesst durch Rinnen in Formen von Sand, in welchen es zu prismatischen Stücken, Gänze genannt, erstarrt. Ein Hochofen ist durch mehrere Jahre, so lange er aushält, in continuirlichem Betriebe (Campagne).

Fig. 78.




Die Hochofengase (Gichtgase), welche reichlich Kohlenoxyd, H und Kohlen-

wasserstoffe enthalten, werden entweder durch unter der Gichtöffnung angebrachte Canäle, Fig. 77, p p, p' weggeleitet und in anderen Oefen verbrannt und dienen zu manchen Nebenoperationen, wie Rösten der Erze, Brennen von Kalk und dergleichen, oder man benutzt sie zum Vorwärmen der Gebläseluft, welche man durch ein System von Röhren, die an der Gichtöffnung angebracht sind, führt, so dass die Flamme der Gase eine Erhitzung der durchstreichenden Luft veranlassen muss, wodurch eine namhafte Ersparniss an Brennmaterial erzielt wird.

Die Schlacken sind Gemenge von Silicaten des Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Eisens und des Mangans, von welch' letzterem Metall sie oft mehr als 15 Proc. enthalten. Meistens sind sie glasigdurchscheinend, grün, braun, dunkelviolett, seltener farblos. Man formt sie zuweilen, so lange sie weich sind, zu Ziegeln, oder benutzt sie als Zusatz beim Glasschmelzen, zur Herstellung von bleifreier Glasur auf Töpferwaaren. Manche Hochofenschlacken geben, mit Kalk gebrannt, hydraulischen Kalk und dienen somit als Cement.

Das Roheisen enthält 2 bis 5 Proc. C, theils chemisch gebunden, theils in Form von Graphitblättchen eingemengt. Man unterscheidet weisses und graues Roheisen. Das weisse Roheisen enthält in seiner vollkommensten Form, als Spiegeleisen, nur chemisch gebundenen C, es löst sich in verdünnter Schwefelsäure auf, ohne einen Rückstand von Kohle zu hinterlassen, indem aller C als Kohlenwasserstoff, welcher dem gleichzeitig gebildeten H einen eigenthümlichen Geruch ertheilt, entwickelt wird. Sein V. G. = 7,6. Das weisse Roheisen ist sehr hart, spröde, wird beim Schmelzen, bevor es in den ganz flüssigen Zustand übergeht, breiig, erstarrt beim Erkalten mit rauher Oberfläche, zieht sich dabei unregelmässig zusammen, zeigt eine mehr oder weniger deutliche krystallinische Struktur und ist deshalb im Allgemeinen zum Guss nicht brauchbar, dient aber zur Fabrikation von Stahl und Stabeisen. Graues Roheisen enthält einen grossen Theil des C in Gestalt von feinen graphitähnlichen Schüppchen mechanisch beigemengt, welche beim Auflösen des Roheisens in verdünnter Schwefelsäure zurückbleiben. Sein V. G. = 7. Das graue Roheisen ist nicht so hart und spröde, wie das weisse, hat einen körnigen blättrigen Bruch von grauer Farbe, schmilzt weniger leicht als weisses Roheisen, wird aber beim Schmelzen sehr dünnflüssig, erstarrt beim Erkalten mit regelmässiger Oberfläche, zieht sich hierauf gleichförmig zusammen und eignet sich deshalb und weil es sich wegen seiner Weiche leicht bearbeiten lässt, zum Gusse.

Das Giessen wird entweder direkt an dem Hochofen vorgenommen, oder man schmilzt die Gänze nochmals in Tiegeln, Schachtöfen oder Flammöfen um. Je nach den Materialien, aus denen die Formen bestehen, unterscheidet man: 1) Sandguss, 2) Masseguss, 3) Lehmguss und 4) Schalen- oder Kapselguss.

Weder weisses noch graues Roheisen sind merklich dehnbar, lassen sich nicht schmieden und auch nicht schweissen. Weisses Roheisen entsteht, wenn das flüssige Eisen rasch abgekühlt wird, graues Roheisen bildet sich, wenn das flüssige Roheisen langsam erkaltet, während welcher Zeit der grösste Theil des C in der Modifikation als Graphit auskrystallisirt. Weisses Roheisen kann man daher in graues verwandeln, wenn man es längere Zeit in

flüssigem Zustand erhält und sehr langsam erkalten lässt. Umgekehrt verwandelt sich beim raschen Abkühlen, welches die Abscheidung des C hindert, manches graue Roheisen in weisses.

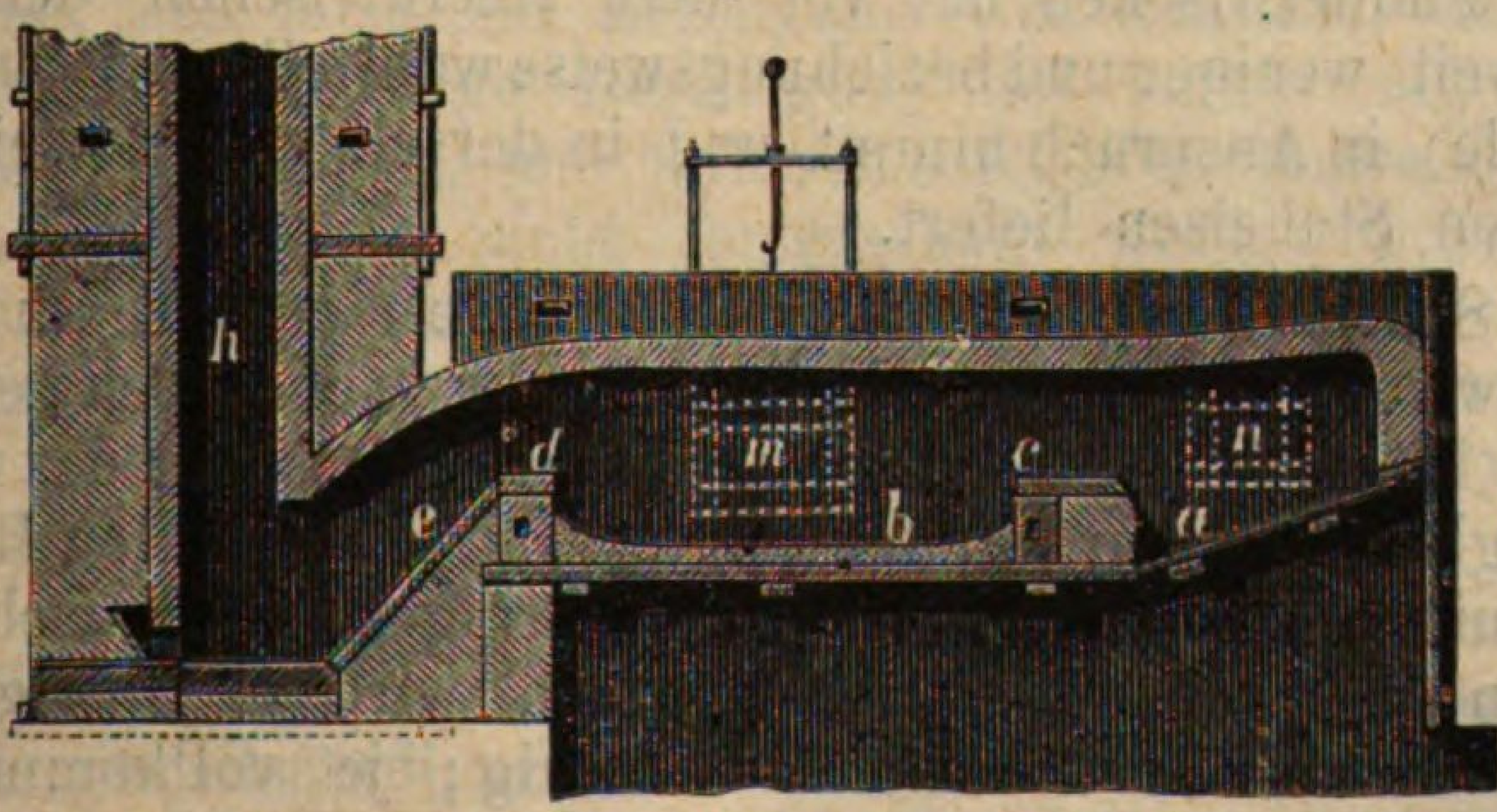
Oft kommen beide Roheisensorten in einem Stück, entweder in besonderen Lagen oder das eine in die Masse des anderen zerstreut vor, ein solches Roheisen heisst halbirtes Roheisen.

2. Das Schmiedeeisen oder Stabeisen wird durch einen oxydirenden Schmelzprozess, dem das Roheisen unterworfen wird, gewonnen. Man nennt diesen Oxydationsprozess das Frischen des Eisens. Hierbei wird das Eisen bei Zutritt der Luft flüssig gemacht, wobei ein Theil des Eisens sich oxydirt. Das Eisenoxyd (welches man auch wohl in der Form von Eisenhammerschlag eigens zusetzt) wirkt auf den in dem Eisen enthaltenen C und verbrennt ihn zu Kohlenoxyd, welches entweicht. Gleichzeitig erleidet aber auch das Si und die anderen Beimengungen des Eisens eine Oxydation; das Si wird zu Kieselsäureanhydrid verbrannt, welches mit dem oxydirten Eisen eine leicht schmelzbare Schlacke bildet, während der S in Schwefligsäureanhydrid, der P in Posphorsäureanhydrid übergeführt wird. In dem Maasse als die Oxydation vorschreitet, wird das Eisen immer dickflüssiger, dann teigartig und lässt sich zuletzt zu einem zusammenhängenden Klumpen, die Luppe genannt, vereinigen. Die Luppe wird mit Zangen unter einen schweren Hammer gebracht und durch Schlagen mit demselben die Schlacke ausgepresst, worauf sie nochmals weissglühend gemacht und durch Ausschmieden oder Walzen in Stab- oder Blechform gebracht wird.

Die Stabeisenbereitung kann in Flammenöfen durchgeführt werden und heisst dann der Puddlingsprozess, das Puddelfrischen; findet der Vorgang in Herden statt, so nennt man ihn Herdfrischen.

Der Puddelofen (Fig. 79) ist aus feuerfestem Material gebaut, ausserhalb mit eisernen Platten bekleidet und mit einer hohen Esse versehen. Auf dem Roste a werden Steinkohlen, selten Torf verbrannt, durch deren Flamme das Roheisen auf dem Herde b, der von dem Brennmaterial durch die Feuer-

Fig. 79.

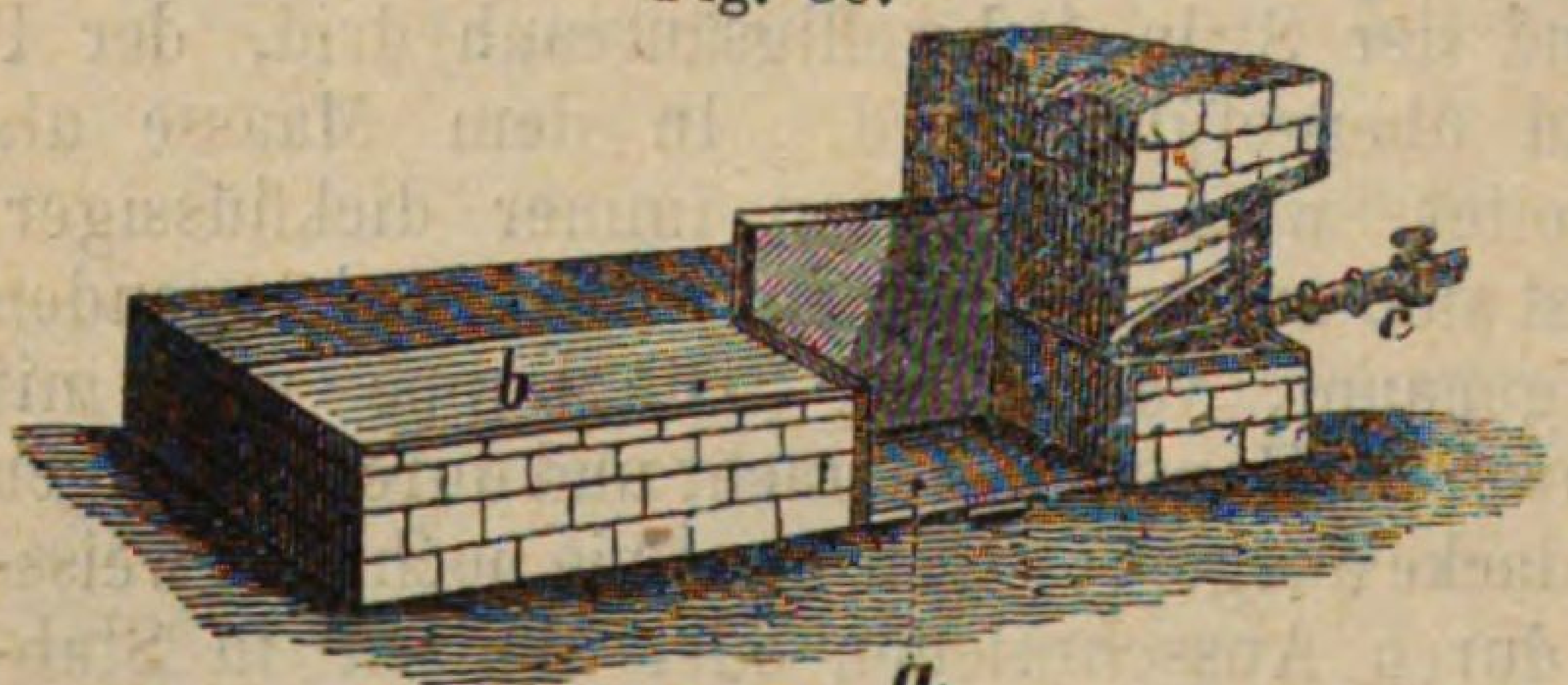



brücke c getrennt ist, geschmolzen wird. Die Feuergase entweichen durch einen engen Canal, den Fuchs e, der von dem Herdraume theilweise durch die

Fuchsbrücke d getrennt ist, und werden durch die Esse h abgeführt. Die Arbeitsöffnung m sowie die Heizthüre n lassen sich leicht öffnen und schliessen. Sobald das auf die Herdsohle gebrachte Roheisen flüssig geworden, befördert man den Prozess durch Zusatz von Garschlacke (Ferroferrisilicat). Das in derselben enthaltene Ferrisilicat bildet ein sehr wirksames Mittel, bei inniger Berührung mit dem unreinen Eisen auf dieses oxydirend zu wirken, und ihm C, P u. s. w. zu entziehen, indem es theilweise zu Ferrosilicat reducirt wird. Die Wirkung des Ferrisilicats wird durch fortwährendes Umrühren (Puddeln) des allmählig breiartig gewordenen Eisens gesteigert. Es tritt in Folge der Entwicklung von Kohlenoxyd eine kochende Bewegung in der Masse ein, und dann erstarrt dieselbe zu unregelmässigen Klumpen von Stabeisen. Gegen Ende der Operation wird die Schlacke durch die fortwährende Einwirkung der Luft wieder reicher an Ferrisilicat und ist dann als Garschlacke bei einem folgenden Frischprozess gleich Anfangs zu verwenden. Sie wird dabei wieder in ein an Ferrisilicat armes Silicat umgewandelt, und wird dann, da ihr die günstige Wirkung beim Frischen nicht mehr zukommt, Rohschlacke genannt. Diese oxydirt sich nach dem oben Gesagten erst im weiteren Verlaufe des Prozesses wieder zu Garschlacke.

Die Frischherde sind mit Eisenplatten ausgekleidete Herdgruben, deren Einrichtung aus Fig. 80 hervorgeht. Man füllt die viereckige Herdgrube a mit glühenden Holzkohlen und erhält dieselben durch das Gebläse c in lebhafter Verbrennung. Dann schmilzt man eine Quantität von 2 bis 3 Centner Roheisen, die man auf dem Herde b auflegt und mittelst Zangen allmählich in das Feuer schiebt, ein. Das flüssige Roheisen tropft herab, wird von der Gebläseluft getroffen und langt zum Theil entkohlt am Boden der Herdgrube an. Es entsteht gleichzeitig aus dem im Roheisen enthaltenen Si und durch den anhängenden Sand Eisensilicat, Rohschlacke, die über dem geschmolzenen Eisen steht und dasselbe vor weiterer Oxydation schützt. Von Zeit zu Zeit lässt man die Schlacke zum Theil ab. Das eingeschmolzene Eisen wird mit zugesetzter Garschlacke und Hammerschlag durch einander gearbeitet bis es sich der Gare nähert, hierauf aus dem Herde gehoben und nochmals niedergeschmolzen, wobei sich Garschlacke bildet, welche bei der nächsten Operation als Oxydationsmittel zum Entkohlen des Eisens verwendet wird. Das entkohlte Eisen wird aus dem Herde gehoben und unter den Hammer gebracht.

Fig. 80.




Das Puddelfrischen hat vor dem Heerdfrischen den Vorzug, dass es weit weniger und beziehungsweise wohlfeileres Brennmaterial (Steinkohle) in Anspruch nimmt und in derselben Zeit weit grössere Massen von Stabeisen liefert.

Das Schmiedeeisen oder Stabeisen enthält am wenigsten C, nur etwa $\frac{1}{2}$ Proc., und diesen fast nur in chemisch gebundenem Zustande. Sein V.-G. = 7,8. Es ist weicher als jedes Roheisen, hellgrau, glänzend, sehr fest und zeigt, wenn es nach allen Richtungen gleichförmig ausgehämmert ist, einen körnig krystallinischen Bruch. Zu Stäben ausgeschmiedet oder gewalzt, wird es fasrig und erscheint dann auf der Bruchfläche zackig; je vollkommener das sehnige oder faserige Gefüge des Schmiedeeisens ist, je zäher ist dasselbe und daher um so werthvoller für technische Zwecke. Es ist das

zäheste Eisen und überhaupt das zäheste und zugleich härteste unter den geschmeidigen Metallen. Durch verschiedene Umstände, namentlich durch oft wiederholte Erschütterungen, wie sie dasselbe als Material zu Kettenbrücken, Eisenbahnwagenachsen und Rädern etc. zu erleiden hat, scheint das Stabeisen sein faseriges Gefüge verlieren und in das körnig krystallinische übergehen zu können, wodurch es seine Zähigkeit bis zu einem gewissen Grade einbüsst; das plötzliche Brechen der Achsen von Eisenbahnwagen, durch welches schon häufig Unglücksfälle herbeigeführt wurden, wird dieser Umänderung zugeschrieben. Das Stabeisen ist auch bei gewöhnlicher Temperatur schmiedbar, glühend in Wasser getaucht, wird es nicht härter und lässt sich noch schmieden. Es ist in Weissglühhitze schweissbar und in der höchsten Weissglühhitze schmelzbar. Es findet von den Eisensorten die ausgedehnteste Anwendung.

Enthält das Stabeisen eine gewisse, wenn gleich geringe Menge S, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird; solches Stabeisen heisst rothbrüchig. Enthält es P, so lässt es sich zwar glühend hämmern und schweissen, bricht aber bei gewöhnlicher Temperatur beim Hämmern, durch Stoss oder beim Biegen; es heisst dann kaltbrüchig. Ein gewisser Gehalt an Silicium macht es faulbrüchig d. h. hart und mürbe.

3. Der Stahl steht hinsichtlich seines Kohlenstoffgehaltes zwischen Roheisen und Stabeisen und kann aus beiden erhalten werden, entweder:

a) indem man Roheisen einem unvollständigen Frischprozesse unterwirft und ihm nur soviel C entzieht, als zur Bildung von Stahl nöthig ist (Rohstahl), oder

b) man führt dem Stabeisen die erforderliche Menge C zu (Cementstahl), oder endlich

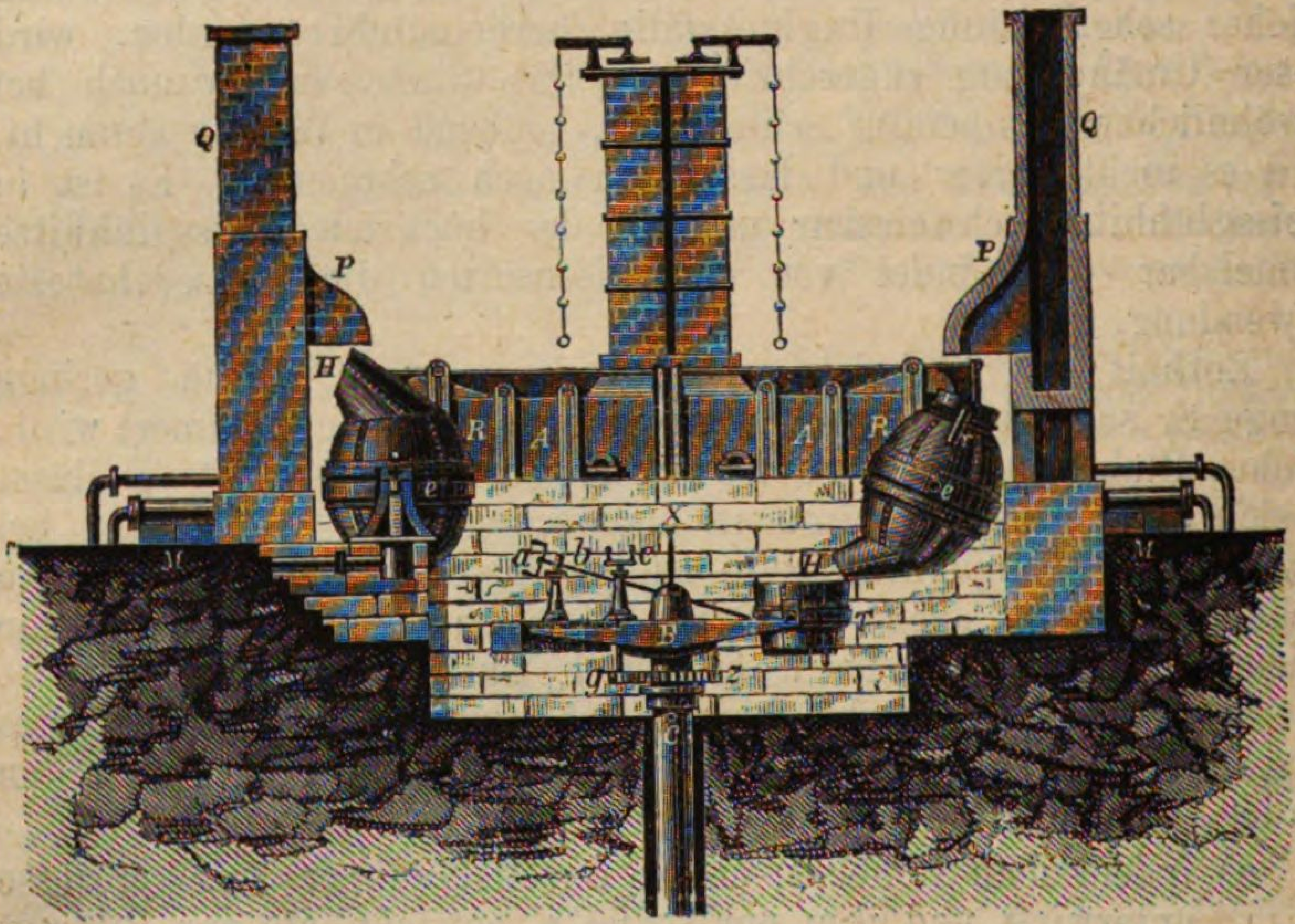
c) man schmilzt gradezu Stabeisen und Roheisen zusammen (Flussstahl).

a) Der Rohstahl wird aus sehr reinem kohlenstoffreichen Eisen, namentlich sogenanntem Spiegeleisen dargestellt. Unreines Eisen eignet sich nicht zur Erzeugung von Rohstahl, da die Entkohlung und gleichzeitige Beseitigung der Verunreinigungen nur unvollständig stattfindet, und falls von solchen namhafte Quantitäten vorhanden sind, diese nicht fortgeschafft werden können, ohne gleichzeitig auch den C in grösserem Maasse zu verbrennen und so, statt Stahl, Stabeisen zu erhalten. Man nimmt das Frischen des Roheisens zu Stahl in Frischheerden (Frischstahl) oder in Puddelöfen (Puddelstahl) vor, deren Einrichtung sowie die Führung der ganzen Operation im Allgemeinen den bei Stabeisen gebräuchlichen ähnlich sind und nur jene Abänderung erleiden, welche die unvollständigere Entkohlung des Roheisens bezwecken. Nach einem neueren, von Bessemer eingeführten Verfahren verwandelt man Roheisen dadurch in Stahl (Bessemerstahl), dass

man durch geschmolzenes Roheisen mittelst eines kräftigen Gebläses einen Luftstrom treibt, wodurch eine rasche Oxydation des C, Si, S und der anderen Verunreinigungen bewirkt wird.

Fig. 81 stellt den zur Ausführung des Bessemerprozesses benutzten Apparat dar. A A sind die Flammöfen mit Essen zum Umschmelzen des Roheisens, R R die Retorten oder Frischbirnen. Dieselben sind aus schmiedeisernen Platten zusammengesetzt, mit feuerfestem Thon gefüttert, und arbeiten

Fig. 81.



abwechselnd; die eine links ist in aufrechter Stellung gezeichnet; bei Gelegenheit ihrer Beschickung mit geschmolzenem Roheisen durch eine Rinne aus Ofen A wird sie horizontal gestellt; die andere rechts ist in umgekehrter Stellung zum Ausgiessen des flüssigen Stahles dargestellt. Durch den an den Boden der Frischbirne angeschraubten Windkasten kann der Wind in vielen dünnen Strahlen durch das flüssige Roheisen gepresst werden. Unterhalb der Frisch-Birnen und zwischen beiden ist der hydraulische Krahn angebracht, dessen Balancier B an der einen Seite die Giesspfanne T trägt und durch den Presscylinder C auf- und abbewegbar ist und sich ebenso von c aus durch Getriebe g und Zahnrad z in horizontaler Ebene drehen lässt. Soll die Frischarbeit beginnen, so erhitzt man die Frischbirne bis zur Rothgluth, bringt sie sodann in die horizontale Lage und lässt das geschmolzene Roheisen einfliessen. Hierauf wird die Birne aufgekippt und gleichzeitig das Gebläse angelassen. Der Entkohlungsprocess gibt sich an der Beschaffenheit der Flamme zu erkennen; es verbrennen nämlich zuerst S, P, Si und dann C, von denen jedes die Flamme eigenthümlich färbt. Betrachtet man diese Flamme durch einen Spectralapparat, so beobachtet man die hellen Linien eines jeden Elementes, schliesslich des C allein. Ein Arbeiter beobachtet nun die aus der Birne aufsteigende Flamme durch den Spectralapparat, und sobald die für den C charakteristischen grünen Linien des Spectrums verschwinden, und ein continuirliches Spectrum sich zu bilden beginnt, wird das Gebläse abgestellt, die Birne umgekippt und etwa 10 % geschmolzenes Roheisen zugesetzt. Man kippt die Birne nochmals auf, lässt den Wind kurze Zeit durchgehen zu inniger Mischung der Masse und giesst sie in die gehörig angewärmte Giesspfanne aus.

b) Der Cementstahl oder Brennstahl wird erhalten, indem man Stabeisen in flachen Stäben mit Holzkohlenpulver, welchem man häufig auch stickstoffreichere thierische Kohle beimengt, in wohlzuverschliessenden aus feuerfestem Thon angefertigten kastenförmigen Gefässen schichtet, mit Sand bedeckt und mehrere Tage lang der Rothglühhitze aussetzt, wobei es C aufnimmt. Diese Umwandlung beruht auf der Fähigkeit des Eisens, in der Wärme Kohlenoxyd zu absorbiren. Die geringe Menge Luft, welche sich in den Gefässen findet, die zum Cementiren dienen, bildet bald mit dem C der Kohle eine gewisse Quantität von Kohlenoxydgas, welches in das Innere der Eisenstäbe eindringt und dort unter Abgabe der Hälfte seines Kohlenstoffgehaltes an das Eisen sich in Kohlensäureanhydrid umwandelt ($2CO + xFe = Fe_xC + CO_2$), das neuerdings von der Kohle zu Kohlenoxyd reducirt wird, was sich so lange fortsetzt, bis das Eisen in kohlenstoffreiches Roheisen übergeht, wenn man den Prozess nicht rechtzeitig unterbricht, um dem Produkt den richtigen Kohlenstoffgehalt zu sichern. Dabei wirken aber auch die alkalischen Aschenbestandtheile der Kohle und deren Stickstoffgehalt mit, welche zur Bildung von Kaliumcyanid Veranlassung geben, dessen kohlende Wirkung auf das Eisen schon Seite 321 erwähnt wurde. Die Stahlbildung findet vorzugsweise an der Oberfläche statt und es dauert lange (8—12 Tage) bis die Umwandlung in Stahl bis zur Mitte der Stäbe vorgedrungen ist.

Fig. 82.

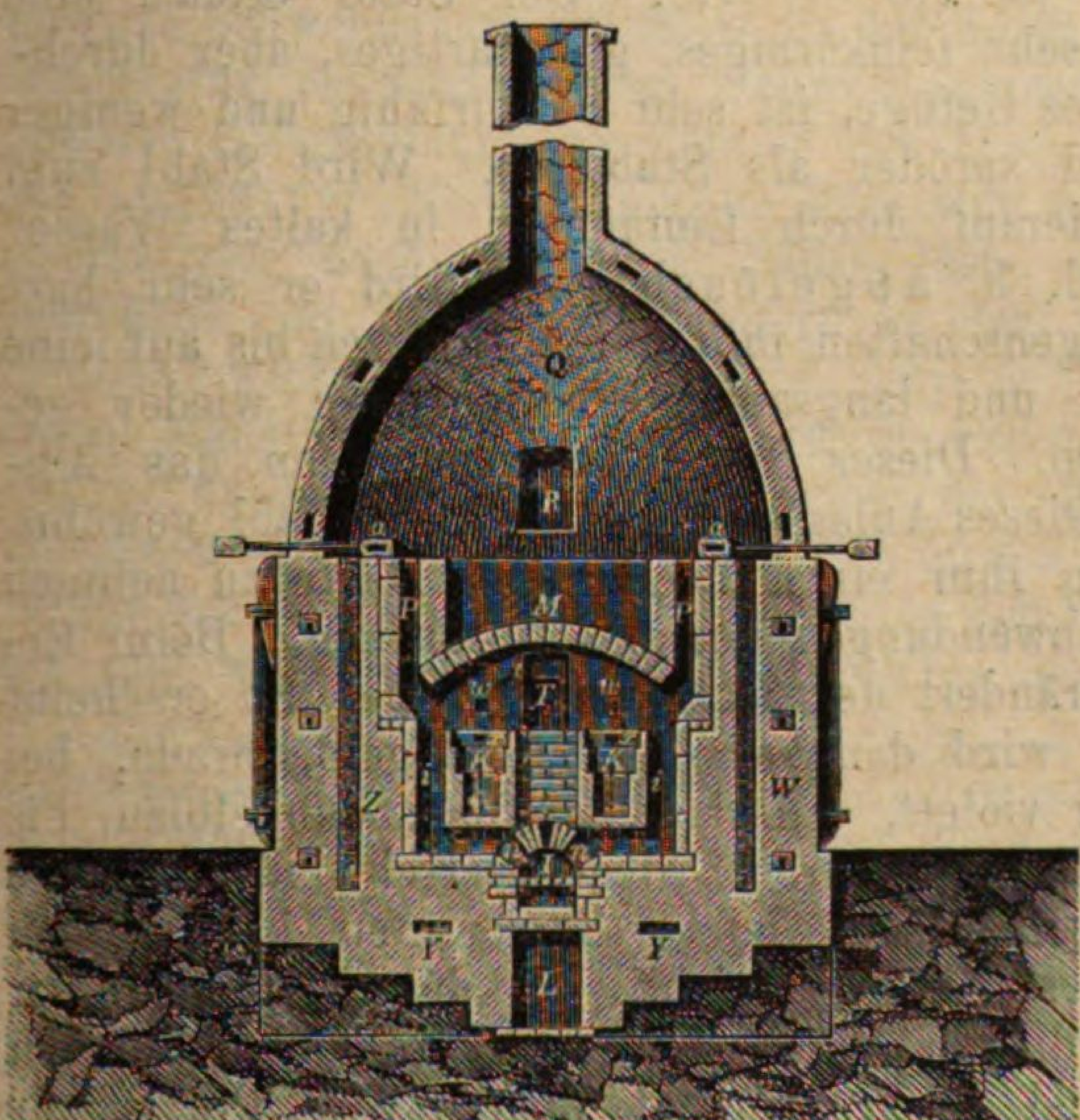


Fig. 82 zeigt den Durchschnitt eines Cementirofens. K K sind die Kästen, zwischen welchen sich die Feuerung J befindet. Die Flamme streicht durch die Oeffnungen n nach den Canälen. Ueber den Kästen ist Gewölbe M ausgespannt, an dessen Längsseiten die Züge P mit Schiebern a sich befinden. Die Oeffnungen w dienen zum Beschicken und Entleeren der Kästen, die Löcher x zum Herausnehmen von Probestangen. Für eiserne Geräthe und Werkzeuge ist es häufig genügend, diese nur an der Oberfläche zu verstählen. Zu diesem Behufe werden die mittelst Smirgel gereinigten Gegenstände mit Kohlenpulver geschichtet in eisernen Kästen geglüht und dann rasch abgelöscht. Nach einer anderen Methode wird Eisen

oberflächlich in Stahl verwandelt (gehärtet), indem man dasselbe im glühenden Zustande mit getrocknetem und gepulvertem Kaliumferrocyanid überstreut, nochmals glüht und nachher im Wasser ablöscht.

c) Der **Flussstahl** wird durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Stabeisen dargestellt. Die Zähigkeit, Härte und Schweissbarkeit des so erhaltenen Stahles sind von der Quantität des zugesetzten Schmiedeisens abhängig.

Die nach den drei genannten Methoden erhaltenen Stahlsorten haben eine sehr ungleichartige Beschaffenheit und müssen noch einer weiteren Operation unterworfen werden, um eine Ausgleichung der zu viel gekohlten Theile mit den noch zu wenig gekohlten Theilen und somit eine homogene Masse zu erhalten. Der Stahl wird zu diesem Zwecke in Stangen ausgeschmiedet, dann durch rasches Erkalten erhärtet und zerschlagen. Die gleichartigen Massen bleiben vereinigt und lassen sich nach ihrem Aussehen sortiren; man vereinigt die nach ihrer Beschaffenheit zusammengehörigen Massen zu grösseren Packeten, erhitzt sie und schmiedet sie neuerdings zu Stangen aus und wiederholt diese Operation so lange, bis eine gleichartige Masse entsteht; das Produkt heisst **Gerbstahl**. Wird die gewünschte gleichmässige Beschaffenheit des Stahles durch Umschmelzen desselben in feuerfesten Tiegeln erzielt, so erhält man den **Gussstahl**.

Der Kohlenstoffgehalt des Stahls beträgt etwa 1—2 Proc. und zwar ist der grösste Theil des C chemisch gebunden. Ausserdem enthält er N und nicht selten Spuren von Si, Aluminium und Mangan. Sein V.-G. = 7,6 — 7,8. Der Stahl besitzt eine grauweisse Farbe, ein sehr feinkörniges, gleichartiges, aber durchaus nicht sehnig-faseriges Gefüge, ist sehr politurfähig und weniger zähe, aber härter und spröder als Stabeisen. Wird Stahl zum Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt, d. h. **abgelöscht**, so wird er sehr hart und spröde, welche Eigenschaften ihm durch Erhitzen bis auf eine bestimmte Temperatur und langsames Erkaltenlassen wieder genommen werden können. Dieses Verfahren nennt man das **Anlassen** des Stahls. Dieses Anlassen wird mit dem Stahl gewöhnlich vorgenommen, um ihm einen Theil seiner Härte zu nehmen und ihn für gewisse Anwendungen geeignet zu machen. Beim Erhitzen an der Luft verändert der Stahl seine Farbe. So erscheint er bei 220° blassgelb, wird dann strohgelb, goldgelb, braun, bei 260° purpurroth, dann violett, hellblau, bei 300° dunkelblau, bis endlich bei Rothglühhitze die Farben wieder verschwinden. Diese Anlauffarben, welche man sehr leicht hervorrufen kann, wenn man ein Stück blankes Eisen vorsichtig in der Flamme einer Lampe erhitzt, und die in einer hierbei entstehenden dünnen Oxydschicht ihren Grund haben, benutzt man in der Praxis zur richtigen Beurtheilung des mehr oder weniger bedeutenden Härtegrades, welcher dem Stahl zu bestimmten Anwendungen, zu Messern,

Sägen, Uhrfedern u. s. w. durch das Härten ertheilt werden soll. Oft lässt man indess auch Stahl zur Zierde und um denselben vor Rost zu schützen, in verschiedenen Farben anlaufen. Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird der Stahl unter Verbrennung des C in Stabeisen verwandelt. Stahl ist in Rothgluth schmiedbar und in Weissgluth schweissbar, auch ist er in heller Weissgluth schmelzbar; er vereinigt also die Eigenschaften des Schmiedeeisens mit denen des Gusseisens.

Jedes Eisen ist magnetisch, d. h. es wird von dem Magnete angezogen. Das reine Metall verliert den ihm ertheilten Magnetismus sehr schnell; kohlenstoffhaltiges bleibt jedoch lange magnetisch. Durch Bestreichen mit einem Magnet kann der Stahl sogar bleibend in einen sehr kräftigen Magnet verwandelt werden. Magnetisch gemachtes Eisen verliert den Magnetismus sogleich beim Glühen. An trockener Luft bleibt das Eisen unverändert, an feuchter und kohlensäureanhydridhaltiger Luft oder unter solchem Wasser rostet es, d. h. es verwandelt sich zunächst in Ferrocarbonat, welches dann aber in Eisenhydroxyd (Rost) übergeht. Blankes Eisen, namentlich polirter Stahl, sowie Gusseisen rostet nicht leicht, hat sich aber einmal ein kleiner Rostfleck gebildet, so rostet es schnell und der Rost durchdringt mit der Zeit das ganze Eisen. Eisen, welches mit einer dünnen Schichte Zink überzogen ist (galvanisirtes Eisen) bleibt unverändert. Verdünnte Salz-, Schwefel- und Salpetersäure lösen das Eisen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Ferroverbindungen auf. Concentrirte Schwefelsäure greift es in der Kälte kaum an, in höherer Temperatur entweicht etwas Schwefligsäureanhydrid. Ganz concentrirte Salpetersäure verwandelt das Eisen an der Oberfläche in eine „passive“ Modifikation, so dass sich solches Eisen weder in concentrirter noch verdünnter Säure löst; ritzt man aber dessen Oberfläche, so löst es sich sofort in der verdünnten Säure auf. Alkalien wirken auf Eisen nicht ein; in Wasser, welches nur kleine Mengen davon enthält, rostet Eisen nicht. Zum Glühen erhitzt, oxydirt es sich leicht, wobei die Oberfläche unansehnlich schwarz und blättrig wird; beim Schmieden des glühenden Eisens springt das gebildete Oxyd ($Fe_3O_4$) unter den Schlägen des Hammers weg und wird desshalb Hammerschlag genannt.

Auf dieser leichten Verbrennbarkeit des Eisens beruht seine Eigenschaft, beim Schlagen gegen einen Feuerstein Funken zu geben; es werden nämlich hierbei kleine Theilchen abgestossen, welche, durch die heftige Reibung erhitzt, verbrennen und dann leicht verbrennliche Körper wie Zunder entzünden können. Wegen dieser leichten Verbrennbarkeit ferners bringt der Schmied beim Zusammenschweissen zweier Eisenstücke zwischen dieselben etwas Quarzsand; das Kieselsäureanhydrid vereinigt sich nämlich mit der gebildeten Oxydschicht zu einer leicht schmelzbaren Schlacke, welche auf der Oberfläche eine Art Firniss bildet und die weitere Oxydation verhindert; durch den Schlag des Hammers wird die Schlacke ausgepresst.

Eisen vermag H und Kohlenoxydgas zu absorbiren und lässt

sie, wenn stark erhitzt, wieder entweichen, wodurch sich wohl die Schädlichkeit gusseiserner Oefen erklärt.

Das Eisen wird zur Anfertigung von Werkzeugen, Maschinen und Geräthen aller Art verwandt und ist ohne Widerrede das nützlichste aller Metalle. Diesen Vorzug verdankt es theils seinem häufigen Vorkommen in der Natur (als Erz) und seiner verhältnissmässig leichten und billigen Gewinnung, theils einer Reihe von werthvollen Eigenschaften, wie Zähigkeit (Stabeisen), Härte (Roheisen und Stahl), Dehnbarkeit und Schweissbarkeit (Stabeisen und Stahl), Elasticität, Festigkeit und Politurfähigkeit (Stahl), sowie seiner Eigenthümlichkeit, mit grosser Leichtigkeit in Folge gewisser Veränderungen bei seiner Darstellung und Verarbeitung diese Eigenschaften wechseln zu können. Die Bedeutung des Eisens wird noch wesentlich dadurch erhöht, dass es auch in der belebten Natur eine wichtige Rolle spielt. Es hat einen wesentlichen Einfluss auf die Entwicklung der Pflanzen. Beim Aufziehen von Pflanzen ausserhalb des Bodens, nämlich in den klaren Lösungen gewisser Salze, kommen die Pflanzen bei Vorbehalt des Eisens nicht zur Blüthe und ausserdem fehlt ihnen auch mehr oder weniger die grüne Farbe, das Chlorophyll. Desgleichen ist das Eisen ein steter und wesentlicher Bestandtheil des thierischen Körpers. Zunächst sind es hier die rothen Blutkörperchen der Wirbelthiere, deren Farbstoff, das sogenannte Hämatin, sehr reich daran ist. Fehlt das Eisen im Blute, so tritt Blässe und Schwäche ein und man sucht durch künstliche Eisenzufuhr diesen anomalen Zustand auszugleichen, daher das durch Reduction aus Eisenoxyd dargestellte feinvertheilte metallische Eisen sowie viele Eisenverbindungen in der Medicin gebraucht werden.

IV. Verbindungen.

## a. Oxyde.

Man kennt vier Oxydationsstufen des Eisens, nämlich:
das Eisenoxydul oder Eisenmonoxyd: $Fe''O$,
das Eisenoxyd oder Ferrioxyd: $\text{Ɇ}O_3$,
das Eisenoxyduloxyd oder Eisentetroxyd: $Fe_3O_4$,
das Eisensäureanhydrid oder Eisentrioxyd: $FeO_3$.

### 1. Eisenoxydul und Eisenhydroxydul.

**Eisenoxydul** oder **Eisenmonoxyd**: $Fe''O$, bildet sich beim Glühen von Eisenoxyd in einem Gemenge gleicher Volume Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid. Die Verbindung, welche immer geringe Mengen von Eisenoxyd beigemengt enthält, stellt ein schwarzes unmagnetisches Pulver dar, welches mit grosser Begierde O aufnimmt und sich höher oxydirt. Das Eisenoxydul färbt die Glasflüsse grün.

**Eisenhydroxydul** oder **Ferrohydroxyd** $Fe''(OH)_2$. Bringt man Kaliumlauge zu einer frisch dargestellten Lösung von Eisen in ver-

dünnter Schwefelsäure, so erhält man, wenn beide Flüssigkeiten zuvor durch Auskochen luftfrei gemacht wurden, einen fast weissen Niederschlag von Eisenhydroxydul, der sich an der Luft rasch oxydirt und indem er sich grau, grün und schwarz färbt, zuletzt in braunes Ferrihydroxyd übergeht. Wäscht und trocknet man ihn bei vollständigem Luftabschluss, so erhält man ein grünliches Pulver, welches sich ebenfalls beim Zutritt der Luft äusserst rasch höher oxydirt. Es ist leicht löslich in den Säuren. — Das Eisenhydroxydul ist eine starke Salzbase.

### 2. Ferrioxyd und Ferrihydroxyd.

**Ferrioxyd, Eisenoxyd** oder **Eisensesquioxyd**: $\text{Ƒe}O_3$, findet sich sehr verbreitet in der Natur. Hexagonal krystallisirt in flachen Rhomboëdern heisst es Eisenglanz, in krystallinischen Massen Rotheisenerz (Blutstein, rother Glaskopf). Künstlich erhält man es in Form von Eisenglanz krystallisirt, wenn Eisenchlorid und Wasserdampf in der Glühhitze auf einander einwirken. Es ist schwarz, stark glänzend, unmagnetisch und gibt ein braunrothes Pulver. Amorph als braunrothes Pulver erhält man es durch Glühen des Hydroxydes, des Nitrats oder des Sulfats. Man erhält es aus letzterem als Nebenprodukt bei der Bereitung der Nordhäuser Schwefelsäure (s. S. 140). Es wird nur langsam von Säuren aufgelöst; den Glasflüssen ertheilt es eine röthlichgelbe Farbe. Es findet unter dem Namen Englischroth, Colcothar und Caput mortuum als Farbe und Polirpulver Anwendung.

**Ferrihydroxyd** oder **Eisenhydroxyd**: $\text{Ƒe}(OH)_6$ stellt man durch Fällen der Lösung eines Ferrisalzes mit Ammoniak oder ätzenden Alkalien dar. Es entsteht ein voluminöser rothbrauner Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt und wäscht.

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{\text{Ƒe}Cl_6} + \underset{\text{Ammoniak}}{6NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{6NH_4Cl} + \underset{\text{Ferrihydroxyd.}}{\text{Ƒe}(OH)_6}$$

Das Ferrihydroxyd löst sich, frisch dargestellt, in Säuren immer leicht auf, bei längerem Verweilen unter Wasser und besonders rasch beim Kochen mit demselben geht es in $\text{Ƒe}O_5H_4$, $\text{Ƒe}_2O_9H_6$, oder $\text{Ƒe}_2O_7H_2$ über und wird schwerlöslich in den Säuren. Mit Zucker und Wasser bildet es eine klare Lösung (Eisensyrup). Es ist in Wasser unlöslich, kann aber wie die Thonerde in löslicher Form erhalten werden, wenn man in eine Lösung von Ferrichlorid frisch gefälltes und gewaschenes Ferrihydroxyd einträgt und die erhaltene dunkelrothbraune Flüssigkeit dialysirt. Es bildet sich hierbei Ferrioxychlorid, das beim Dialysiren wiederum zersetzt wird; Ferrichlorid geht durch die Membran des Dialysators und Ferrihydroxyd bleibt mit Spuren von Salzsäure als eine selbst noch im verdünnten Zustande dunkelrothe Lösung zurück. Ferrihydroxyd verliert bei 100° 1 Mol. Wasser und wird beim Glühen wasserfrei, indem die Masse im Augenblick, wo diese Umwandlung eintritt, erglüht. — Das Ferrihydroxyd ist eine schwache Salzbase.

Aehnliche Anhydroxyde, wie sie durch Kochen von Ferrihydroxyd in Wasser sich bilden, entstehen beim Rosten des Eisens und finden sich in der Natur als Göthit: $FeO_4H_2$ und als Brauneisenerz $FeO_5H_4$ und $Fe_2O_9H_6$.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd dient als Gegengift bei Arsenvergiftungen, der Eisensyrup als Arzneimittel.

3. **Eisenoxyduloxyd und Eisenhydroxyduloxyd.**

**Eisenoxyduloxyd** oder **Eisentetroxyd**: $Fe_3O_4$, findet sich in der Natur als Magneteisenerz. Es entsteht beim Verbrennen des Eisens in hoher Temperatur (Eisenhammerschlag), sowie beim Hinüberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen. Es ist schwarz, sehr magnetisch und schwerlöslich in Säuren.

**Eisenhydroxyduloxyd**: $Fe_3(OH)_8$. Man erhält es, indem man eine Lösung von Ferrochlorid und Ferrichlorid, welche von jedem der Körper die ihrem Moleculargewicht entsprechende Menge enthält, durch Ammoniak fällt; man muss in diesem Falle das Gemenge tropfenweise in einen grossen Ueberschuss von Ammoniak giessen. Wollte man umgekehrt Ammoniak in die Lösung giessen, so würde das Alkali, welches nicht überall zu gleicher Zeit im Ueberschuss vorhanden ist, zunächst Ferrihydroxyd und dann Eisenhydroxydul, aber kein Eisenhydroxyduloxyd fällen.

Das Eisenhydroxyduloxyd bildet ein braunschwarzes magnetisches Pulver, das im lufttrocknen Zustande in der Medicin gebraucht wird.

### 4. Ferrate.

Das Eisensäureanhydrid und die Eisensäure sind im freien Zustande nicht bekannt.

**Kaliumferrat**: $K_2FeO_4$, bildet sich, wenn man durch eine concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd, die Ferrihydroxyd suspendirt enthält, Chlorgas leitet. Das rothbraune, sehr zerfliessliche Kaliumferrat gibt mit Wasser eine kirschrothe Lösung, die schon bei längerem Stehen sich von selbst in Kaliumhydroxyd, Ferrihydroxyd und O zersetzt.

## b. Sulfide.

Das Eisen verbindet sich mit dem S in mehreren Verhältnissen.

**Eisensulfür** oder **Eisenmonosulfid** (Einfach-Schwefeleisen): $Fe''S$, findet sich in der Natur, aber stets mit anderen Metallsulfiden verbunden. Das Eisen vereinigt sich beim Erhitzen mit S unter Feuererscheinung zu Eisenmonosulfid. Eine Schwefelstange durchbohrt rothglühendes Stabeisen und Stahl (nicht Roheisen), da das gebildete Eisenmonosulfid beim Rothglühen schmilzt und dem Vordringen des S kein Hinderniss bietet. Taucht man eine rothglühende Eisenstange in geschmolzenen S, so findet unter starker Wärmeentwicklung ebenfalls eine Verbindung beider Stoffe statt und auf dem Boden des Tiegels sammelt sich das geschmolzene Eisenmonosulfid an. Man stellt aber die Verbindung ein-

facher durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von 3 Th. Eisenspähnen und 2 Th. S dar. Es bildet eine graulich-bronce-farbene krystallinische Masse, die in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Ferrosalz löslich ist.

Als schwarzes Pulver entsteht es beim Anfeuchten einer Mischung von Eisenfeile und S, und beim Fällen eines Eisensalzes durch Ammoniumsulfid. In dieser Form ist es in Wasser etwas löslich und schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirbar. — Das auf trockenem Wege bereitete Sulfid dient zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs.

**Eisenbisulfid** (Zweifach-Schwefeleisen): $FeS_2$. Diese Verbindung des Eisens mit S, deren entsprechende Sauerstoffverbindung man nicht kennt, findet sich in grossen Mengen in der Natur in dimorphen Formen. Als Schwefel- oder Eisenkies (Pyrit) in Würfeln, Octaëdern und anderen regulären Krystallen von messinggelber Farbe und als Strahlkies oder Markasit rhombisch krystallisirt, von mehr graugelber Farbe. Wird Eisenmonosulfid in einem Strome Schwefelwasserstoff gelinde erwärmt, so scheidet sich H ab und es entsteht künstliches Eisenbisulfid. Wenn in Zersetzung begriffene organische Substanzen, wie vermoderndes Holz u. dergl., mit einer Lösung von Eisensulfat längere Zeit in Berührung sind, so reduciren sie unter gleichzeitiger Bildung von Eisencarbonat das Sulfat zu Eisenbisulfid. Ein grosser Theil des in den Steinkohlen und anderen Gemengen vorfindlichen Kieses scheint auf diese Weise entstanden zu sein. Das Eisenbisulfid wird durch verdünnte Säuren nicht angegriffen, aber durch concentrirte Salpetersäure wird es zersetzt. Beim Glühen unter Abschluss der Luft entweicht ein Theil S und es bleibt Eisensulfid von der Zusammensetzung des Magnetkieses (siehe unten) zurück. Der feuchten Luft ausgesetzt oxydirt sich das Eisenbisulfid und besonders energisch der Strahlkies, dessen Gegenwart zwischen Braun- und Steinkohlen in vertheilter Form, letztere bis zur Entzündung erhitzen kann. — Es dient zur Gewinnung von S, Schwefelsäure und Eisenvitriol.

**Magnetkies**: $Fe_7S_8$, findet sich in broncefarbigen, hexagonal krystallisirten, magnetischen Massen vor. Er löst sich in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung $^1/_8$ seines S und Bildung von Ferrosalz.

### c. Eisensalze.

Die Eisensalze oder Ferrosalze sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen dagegen, d. h. mit Krystallwasser hell blaugrün und meistens im Wasser löslich. Die Lösungen erscheinen nur im concentrirten Zustande gefärbt, reagiren neutral und besitzen zuerst einen süsslichen, dann einen dintenartig zusammenziehenden Geschmack. An der Luft verwandeln sie sich ebensowohl in Lösung wie im festen Zustande unter Sauerstoffaufnahme allmählig

in Ferrisalze. Sie sind kräftige Reductionsmittel, indem ihre Oxydation nicht allein durch den O der Luft, sondern auch auf Kosten des O sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie der unterchlorigen Säure, der Salpetersäure, des Silber- und Goldoxyds etc. erfolgt. Ist bei der Oxydation der Eisensalze keine überschüssige Säure vorhanden, so scheidet sich ein Theil des Eisens als gelbbraunes basisches Ferrisalz aus.

Die Ferrisalze sind weiss, roth, braun oder von anderer Färbung. Die in Wasser löslichen lösen sich mit charakteristisch rothgelber Farbe auf, röthen Lakmus und besitzen einen herben, zusammenziehenden Geschmack. Die Ferrisalze können durch Auflösen des Eisenhydroxydes in Säuren oder durch Auflösen der Ferrosalze in Wasser und Oxydation dieser Lösungen durch Salpetersäure oder Cl dargestellt werden. Stellt man sie auf letztere Weise dar, so muss man, um ein normales Salz zu erhalten, der Flüssigkeit stets eine gewisse Menge Säure zuführen, deren Elemente das Salz enthält. Es enthalten nämlich die Ferrisalze bei gleicher Menge von Metall eine grössere Zahl electronegativer Radicale als die Ferrosalze, da in letzteren das Eisenatom nur zweiwerthig auftritt, während in ersteren das Doppelatom Fe sechswerthig ist. Folgende Gleichung wird das eben Gesagte verdeutlichen:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{2Fe''SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Ferrisulfat.}}{Fe^{VI}(SO_4)_3}$$

Lässt man auf die Ferrisalze ein reducirendes Mittel wirken, so gehen sie in Ferrosalze über, wobei gleichzeitig ein Mol. Säure frei wird; z. B.:

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe^{VI}(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Ferrosulfat.}}{2Fe''SO_4}$$

Die normalen Ferrisalze zerfallen beim Kochen mit Wasser häufig in ein unlösliches basisches Salz und in ein saures Salz, welches gelöst bleibt.

**Eisenchlorür** oder **Ferrochlorid**: $Fe''Cl_2$, erhält man wasserfrei durch Ueberleiten von trocknem Chlorwasserstoff über rothglühendes Eisen, wasserhaltig durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Abdampfen bei Luftabschluss. Das wasserfreie Salz bildet eine weisse, krystallinische Masse, die in der Rothglühhitze schmilzt und in noch höherer Temperatur in glänzenden Blättchen sublimirt. Es ist zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus seiner wässrigen Lösung krystallisirt es mit 4 Mol. Wasser in grünen rhombischen zerfliesslichen Krystallen. Es bildet durch Oxydation an der Luft Ferrichlorid und Eisenhydroxyd. — Es wird in der Kattundruckerei und in der Medicin gebraucht.

**Ferrichlorid** oder **Eisenchlorid**: $FeCl_6$, stellt man wasserfrei dar, indem man einen Ueberschuss von Cl über rothglühendes Eisen leitet. Wasserhaltig erhält man es durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Salzsäure oder durch Einleiten von Cl in eine

Lösung von Eisenchlorür. Das wasserfreie Ferrichlorid bildet metallglänzende, mit Regenfarben schillernde Krystallblättchen; es ist schon etwas oberhalb 100° flüchtig, zerfliesst an der Luft und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung mit 12 Mol. Wasser in gelbrothen, zerfliesslichen Krystallen; beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung zersetzt es sich theilweise unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd und Entwicklung von Chlorwasserstoff. — Es wird in der Färberei und in der Medicin angewandt.

Das Ferrichlorid bildet mit den alkalischen Chloriden Doppelchloride, z. B. $\left\{\begin{matrix} 4\,KaCl \\ FeCl_6 \end{matrix}\right\}$. 3 aq. Eine ähnliche Verbindung, das Ammoniumferrichlorid wird unter dem Namen Eisensalmiak in der Medicin angewendet.

**Eisenjodür** oder **Ferrojodid**: $Fe''J_2$, erhält man wasserhaltig, indem man Eisen und J unter Wasser zusammenreibt. Ein Ueberschuss von Eisen schadet nichts. Hat die Flüssigkeit jeglichen Geruch nach J verloren, so filtrirt man und verdampft sehr schnell. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich das Eisenjodür beim Erkalten in grünen Krystallen mit 5 Mol. Wasser aus. — Es findet in der Medicin Anwendung.

**Ferrijodid** oder **Eisenjodid**: $Fe\,J_6$, ist nur in Lösung bekannt und wird durch Auflösen von J in einer wässrigen Lösung von Eisenjodür erhalten.

**Eisensulfat** oder **Ferrosulfat** (Schwefelsaures Eisenoxydul): $Fe''SO_4$, auch Eisenvitriol oder grüner Vitriol genannt, findet sich unrein in der Natur als Verwitterungsprodukt von Schwefelkies. Man gewinnt es im Grossen durch Verwitternlassen oder Rösten von Eisenbisulfid, dessen Veränderung durch Verwittern oder Rösten an der Luft bei der Alaunfabrikation angeführt wurde. Die Rückstände von der Schwefelgewinnung aus Eisenbisulfid eignen sich zur Vitriolbereitung besonders gut, da ihre Verwitterung sehr leicht und vollständig erfolgt. Man lässt sie an der Luft liegen, feuchtet sie von Zeit zu Zeit an, laugt sie aus und verdampft die erhaltene Lösung zur Krystallisation. Das so dargestellte Eisensulfat enthält viel Verunreinigungen, unter denen sich meistens Kupfer- und Zinksulfat befinden. Rein und namentlich auch oxydfrei erhält man es, indem man Eisen in verdünnter Schwefelsäure löst oder die bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff zurückbleibende Flüssigkeit abfiltrirt und durch Eindampfen concentrirt, die dann sich ausscheidenden Krsytalle wieder in möglichst wenig warmem Wasser löst und diese Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat. Das Salz scheidet sich dann als hellgrünes Pulver aus, das man auf Fliesspapier trocknet.

Das Eisensulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in blaugrünen, monoklinen Prismen mit 7 Mol. Wasser, welche sich in Wasser leicht lösen (100 Th. Wasser lösen bei 15° 70 Th. und bei 100° 300 Th.). Beim Erhitzen auf 100° verliert es $^6/_7$ seines Krystallwassers, wird jedoch erst bei 300° vollständig wasserfrei. Dabei zerfallen die Krystalle zu einem weissen Pulver. Durch Glühen wird es in Schwefligsäure und Schwefelsäurean-

hydrid und Eisenoxyd zersetzt (vgl. S. 140). Die Lösung von Eisensulfat reagirt, wenn sie vollkommen frei von Ferrisulfat ist, neutral, sie absorbirt reichlich Stickoxydgas und wird dadurch dunkel braungrün gefärbt. Setzt man die Lösung der Luft aus, so absorbirt sie O, wobei sich ein basisches Ferrisulfat ausscheidet, das man durch Kochen mit Eisen wieder zerstören kann. Ganz ähnlich verhalten sich die Krystalle; setzt man sie feuchter Luft aus, so verlieren sie bald ihre schöne grüne Farbe und bedecken sich mit einem Anflug des basischen Salzes.

Das Eisensulfat, welches mit 7 Mol. Wasser krystallisirt, ist mit den Sulfaten des Magnesiums und Zinks isomorph; mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze mit 6 Mol. Krystallwasser.

Das Eisensulfat findet vielfache Verwendung, zunächst als Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Eisenpräparate, in der Medicin, in der Färberei zum Schwarzfärben, zur Bereitung der Tinte, zur Desinficirung der Kloaken*), zum Conserviren von Holz u. s. w.

**Ammoniumeisensulfat**: $\left.\begin{matrix}Am_2\\Fe''\end{matrix}\right\}(SO_4)''_2$ . 6 aq., stellt man dar, indem man die beiden Salze im Verhältniss ihres Moleculargewichts, jedes für sich, in möglichst wenig Wasser auflöst, dann beide Lösungen auf 60—70° erwärmt, mischt und sie bis zum Erkalten fortwährend umrührt. Ausserdem setzt man einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, welche die Oxydation an der Luft verhütet. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden zwischen Fliesspapier abgepresst und getrocknet. Das Salz lässt sich an der Luft fast ganz unzersetzt aufbewahren und wird desshalb in der Photographie, sowie in der Maassanalyse zu Zwecken, bei denen man sich nur eines von Ferrisulfat vollkommen freien Salzes bedienen kann, statt des Eisensulfats verwendet.

**Ferrisulfat** (Schwefelsaures Eisenoxyd): a. Normales: $Fe(SO_4)_3$ kommt in der Natur vor. Künstlich erhält man es durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure oder durch Oxydation einer mit Schwefelsäure vermischten Lösung von Eisensulfat mittelst Salpetersäure. Es bildet nach dem Verdunsten ein gelblich-weisses, amorphes zerfliessliches Pulver, welches in Wasser mit rothgelber Farbe löslich ist. Seine Auflösung reagirt stark sauer, wird beim Erhitzen dunkelroth, und setzt beim Kochen einen hellbraunen Niederschlag von basischem Sulfat ab. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle verbindet es sich zu in blass amethystrothen Octaëdern krystallisirenden Doppelsalzen, den Eisenalaunen, deren schon bei dem Alaun Erwähnung geschah.

---

*) Die desinficirende Wirkung des Eisenvitriols erklärt sich dadurch, dass der in den Kloaken vorhandene Schwefelwasserstoff und das Ammoniumsulfid durch die Lösung des hineingegossenen Eisenvitriols direkt gebunden werden, und dass das freie Ammoniak und dessen Carbonat unter Bildung von Sulfat und ausgeschiedenem, sich zu Eisenhydroxyd oxydirenden Eisenhydroxydul verschwinden. Ausserdem wird durch die eintretende saure Reaction und durch die Anwesenheit einer Metallsalzlösung der ganze Gang des organischen Zerfalls abgeschwächt.

b. Basische Ferrisulfate sind mehrere bekannt, z. B.:

$$\text{Ꝼe}\begin{cases}(OH)'_2\\(SO_4)''_2\end{cases}\quad \text{Ꝼe}\begin{cases}(OH)'_4\\SO_4\end{cases}\quad \text{Ꝼe}_2\begin{cases}(OH)'_{10}\\SO_4\end{cases}\quad \text{Ꝼe}_3\begin{cases}(OH)'_{16}\\SO_4\end{cases}$$

$^2/_3$ Sulfat. $^1/_3$ Sulfat. $^1/_6$ Sulfat. $^1/_9$ Sulfat.

Sie finden sich als Vitriolocker in der Natur und bilden sich bei der Oxydation des Eisenvitriols, bei der Zersetzung des normalen Ferrisulfats und beim Eintragen von Eisenhydroxyd in concentrirte Lösungen von Ferrisulfat. Sie sind gelb bis braun, amorph und meist in Wasser unlöslich. Lösungen von basischen Ferrisulfaten finden als Beize in der Färberei Anwendung.

**Eisennitrat** oder **Ferronitrat** (Salpetersaures Eisenoxydul): $Fe''(NO_3)_2$ entsteht beim Auflösen von Eisensulfür in sehr verdünnter kalter Salpetersäure. Bei Anwendung von metallischem Eisen entsteht Ammoniumeisennitrat.

**Ferrinitrat** (Salpetersaures Eisenoxyd): $\text{Ꝼe}(NO_3)_6$, erhält man durch Auflösen von Eisen oder Ferrihydroxyd in heisser Salpetersäure. Es krystallisirt in zerfliesslichen monoklinen Prismen mit 18 Mol. Krystallwasser, gibt leicht Säure ab, nimmt reichlich Ferrihydroxyd auf und geht in basische, theils lösliche, theils unlösliche Salze über. — Lösungen von basischen Ferrinitraten dienen in der Färberei als Beizen.

**Eisenphosphat** oder **Ferrophosphat** (Phosphorsaures Eisenoxydul): $Fe''_3(PO_4)_2$, entsteht durch Fällen einer Lösung von Eisensulfat mit anderthalbfachsaurem Natriumphosphat als ein weisser Niederschlag, der an der Luft durch Sauerstoffaufnahme, indem er sich blau färbt, in basisches Ferroferriphosphat übergeht. Letztere Verbindung findet sich in dem Mineral Vivianit, das ursprünglich $Fe''_3(PO_4)'''_2$ . 8 aq. ist.

**Ferriphosphat** (Phosphorsaures Eisenoxyd): $\text{Ꝼe}(PO_4)_2$, entsteht als weisser Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von Ferrichlorid und von anderthalbfach-saurem Natriumphosphat. Es wird beim Erhitzen braun. Kalilauge entzieht ihm einen Theil der Säure und verwandelt es in braunes basisches Salz. Das normale wie mehrere basischen Salze finden sich mehrfach in der Natur; sie bilden namentlich Bestandtheile der Raseneisenerze und der Ackererden.

**Eisencarbonat** oder **Ferrocarbonat** (Kohlensaures Eisenoxydul): $Fe''CO_3$, kommt in gelblichen Romboëdern krystallisirt als Spatheisenstein vor und ist ein sehr wichtiges, wegen der Reinheit des daraus gewonnenen Eisens besonders geschätztes Eisenerz. Es ist isomorph mit Kalk-, Magnesia-, Bitter- und Zinkspath. An feuchter Luft verwittert es oberflächlich und färbt sich unter Bildung von Ferrihydroxyd braun. Künstlich erhält man es durch Fällung der Lösung eines Eisensalzes mit Alkalicarbonat als weissen amorphen Niederschlag. Es löst sich in Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält und ist als saures Salz ein Bestandtheil der Stahlwässer. Das gefällte Carbonat geht an der Luft unter Aufnahme von O und Abgabe von Kohlensäureanhydrid rasch in Ferrihydroxyd über.

### d. Eisen und Cyan.

**Ferrocyanid**: $Fe''Cy_2$, und **Ferricyanid**: $\text{Ꝼe}Cy_6$, sind für sich noch nicht mit Sicherheit darstellbar, und daher nur wenig untersucht, aber man kennt zahlreiche Verbindungen dieser Cyanide mit anderen Cyaniden, welche ihres eigenthümlichen Verhaltens

wegen aber nicht als eigentliche Doppelverbindungen oder Doppelsalze betrachtet werden dürfen. Das Ferrocyanid verbindet sich z. B. mit 4 Mol. Kaliumcyanid, $FeCy + 4\,KCy$ zu Kaliumferrocyanid, das Ferricyanid mit 6 Mol. Kaliumcyanid, $\not{F}eCy_6 + 6\,KCy$ zu Kaliumferricyanid. Während nun bei anderen Eisendoppelsalzen, z. B. dem Kaliumeisenchlorid, dem Ammoniumeisenchlorid, das darin enthaltene Eisen wie in einfachen Salzen erkennbar ist, ist dies bei dem Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid nicht der Fall. Es gelingt nicht, das Eisen in ihnen durch die ihm sonst eigenthümlichen Reagentien nachzuweisen: sie versagen alle. Dies hat zu der Ansicht geführt, dass diese Verbindungen das Eisen nicht als selbständiges Element, sondern als Bestandtheil von zusammengesetzten Radicalen enthalten, bestehend aus Eisen und den Elementen des Cyans. Darnach ist also in den Ferrocyanverbindungen das vierwerthige Radical Ferrocyan: $Fe''Cy_6 = (FeCy_6)^{IV}$, in den Ferricyanverbindungen das sechswerthige Radical Ferricyan: $\not{F}eCy_{12} = (\not{F}eCy_{12})^{VI}$ enthalten. Die beiden oben erwähnten Verbindungen schreibt man daher nicht $\left\{\begin{matrix} Fe''Cy_2 \\ 4\,KCy \end{matrix}\right\}$ und $\left\{\begin{matrix} \not{F}eCy_6 \\ 6\,KCy \end{matrix}\right\}$, sondern $Ka_4Fe''Cy_6$ u. $K_6\not{F}eCy_{12}$.

Von den Verbindungen des Ferrocyans und Ferricyans sind die Verbindungen mit H und den Alkali- und Alkalierdmetallen in Wasser löslich und meistentheils krystallisirbar, die mit den übrigen Metallen unlöslich und amorph.

**Kaliumferrocyanid** oder **Kaliumeisencyanür**: $K_4Fe''Cy_6 . 3\,aq.$, gewöhnlich gelbes Blutlaugensalz genannt, wird im Grossen dargestellt, indem man Potasche in einem eisernen Kessel schmilzt, und in die geschmolzene Masse stickstoffhaltige Stoffe, z. B. Lederabfälle, Hornspähne, alte Schafwolle, getrocknetes Blut u. dgl. im verkohlten oder unverkohlten Zustande, mit Eisenspähnen gemengt, in kleinen Portionen einträgt. Während des Schmelzens des Gemenges entweicht der N der organischen Materien theils als Ammoniak, theils aber bildet er, wie unter ähnlichen Umständen immer, Kaliumcyanid. Der S der Thiersubstanzen und die durch die Kohle zu Sulfiden reducirten Sulfate der rohen Potasche geben mit dem Eisen Eisensulfür. Wird die Schmelze hierauf mit warmem Wasser behandelt, so bildet sich unter Entwicklung von H Blutlaugensalz, indem das Kaliumcyanid auf das Eisensulfür und auch auf das noch vorhandene metallische Eisen einwirkt:

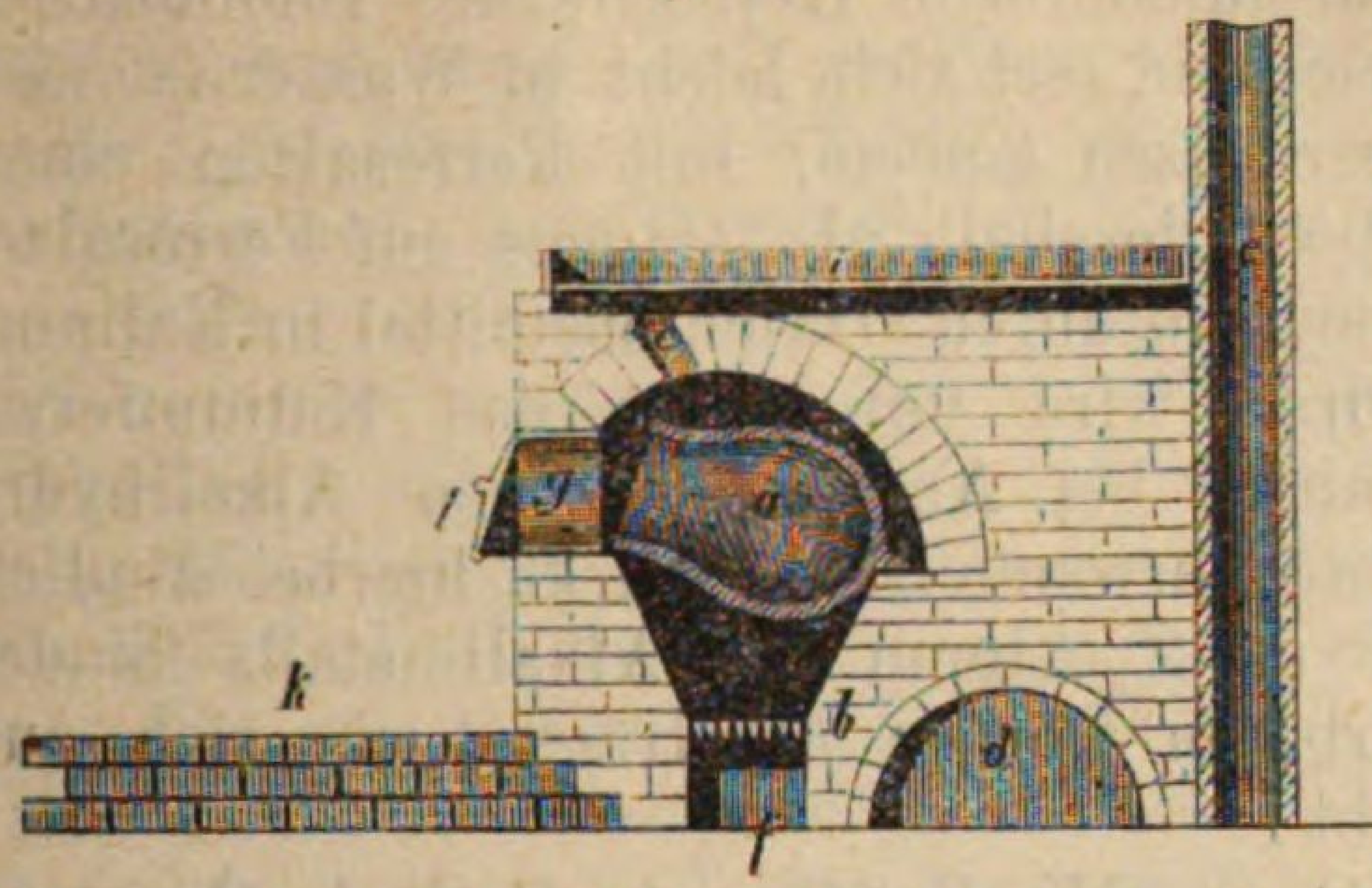
$$1.\ Fe''S + 6\,KCy = K_4Fe''Cy_6 + K_2S,$$

$$2.\ Fe + 6\,KCy + 2\,H_2O = K_4Fe''Cy_6 + 2\,KOH + H_2.$$

Durch Eindampfen und Erkaltenlassen der Lauge erhält man rohes Blutlaugensalz, welches man durch Umkrystallisiren aus heisser Lösung reinigt.

Fig. 83 zeigt den Schmelzapparat. a ist ein gusseiserner, birnförmiger Kessel, welcher mit einem hinteren Ansatze, sowie dem etwas geschweiften Halse über dem Roste b auf dem Mauerwerk liegt. Die Verbrennungsgase,

Fig. 83.



sowie die Gase aus a gelangen durch die Oeffnung c unter die Abdampfpfanne i und in den Schornstein l.

Das Kaliumferrocyanid krystallisirt in gelben, wachsglänzenden, leichtspaltbaren, grossen tafelförmigen Krystallen des quadratischen Systems (abgestumpfte Oktaëder). Es ist leicht löslich in Wasser ($^{25}/_{100}$ bei 20°, $^{50}/_{100}$ bei 100°). Beim Erhitzen auf 100° verliert es sein Krystallwasser unter Zerfall des Körpers zu einem weissen Pulver und zersetzt sich bei Glühhitze in Kaliumcyanid, Kohlenstoffeisen und N (vergl. S. 254). Durch verdünnte kalte Schwefelsäure wird das Kaliumferrocyanid nicht angegriffen, mit verdünnter kochender Schwefelsäure entwickelt es Blausäure, und mit heisser concentrirter Kohlenoxyd.

**Ferrocyanwasserstoffsäure** (Eisenblausäure): $H_4Fe''Cy_6$, bildet sich beim Zersetzen einer concentrirten Lösung von Kaliumferrocyanid mit concentrirter Salzsäure in weissen, in Wasser und Alkohol löslichen Krystallblättchen. Sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer und wird an der Luft unter Sauerstoffaufnahme durch Bildung von Berlinerblau (s. unten) rasch blau.

Die übrigen Verbindungen des Ferrocyans erhält man, wenn sie löslich sind, durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Basen, oder bequemer durch Kochen des Berlinerblaus mit der Basis. Die unlöslichen Ferrocyanverbindungen dagegen erhält man durch doppelte Zersetzung der Metallsalze mit Kaliumferrocyanid als weisse oder eigenthümlich gefärbte Niederschläge. Hierbei geben z. B. Ferrosalze einen weissen, an der Luft rasch blau werdenden, Ferrisalze sogleich einen blauen, Kupfersalze einen voluminösen braunrothen Niederschlag:

$$K_4Fe''Cy_6 + 2CuSO_4 = Cu_2Fe''Cy_6 + 2K_2SO_4.$$

Hierauf beruht die Benutzung des Kaliumferrocyanids als Reagens auf Eisen, Kupfer und mehrere andere Metalle. Es dient ferner in der Färberei und Zeugdruckerei, zur oberflächlichen Verstählung des Eisens und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung sämmtlicher Cyanverbindungen.

**Kaliumferricyanid** oder **Kaliumeisencyanid**: $K_6\overline{Fe}Cy_{12}$, auch rothes Blutlaugensalz genannt, erhält man, indem man in eine kaltgesättigte Lösung von Kaliumferrocyanid so lange Cl einleitet, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit verdünnter Ferrichloridlösung keinen blauen Niederschlag giebt. Das Cl führt hier wie jede andere Ferroverbindung das Ferrocyanid in eine Ferriverbindung über:

$$2K_4Fe''Cy_6 + Cl_2 = K_6\overline{Fe}Cy_{12} + 2KCl.$$

Man verdampft die Lösung dann langsam, lässt krystallisiren

und erhält schöne hyacinth-dunkelrothe Krystalle des rhombischen Systems. Das Kaliumferricyanid löst sich leicht in Wasser ($^{26}/_{100}$), die Lösung giebt mit Ferrisalzen keinen, mit Ferrosalzen einen blauen Niederschlag und dient desshalb als Reagens auf Ferrosalze.

Während Kaliumferrocyanid durch Oxydationsmittel in Kaliumferricyanid übergeführt wird, wird umgekehrt das Kaliumferricyanid durch Reductionsmittel bei Anwesenheit von Alkalihydroxyden in Kaliumferrocyanid verwandelt. Es wirkt hierbei ähnlich wie Cl oxydirend, indem es 2 Atome des Alkalimetalls bindet und den O auf den oxydirbaren Körper überträgt, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt:

$$K_6\overline{Fe}Cy_{12} + 2KHO = 2K_4Fe''Cy_6 + H_2O + O.$$

**Ferricyanwasserstoffsäure:** $H_6\overline{Fe}Cy_{12}$ entsteht beim Vermischen einer gesättigten Lösung von Kaliumferricyanid mit concentrirter Salzsäure. Sie bildet braungrüne Krystalle, zersetzt sich leicht an der Luft, ist in Wasser und Alkohol löslich und reagirt sauer. Sie gibt mit Kaliumhydroxyd Kaliumferricyanid und mit anderen Basen die entsprechenden Salze.

**Ferroferricyanid.** a. Berlinerblau: $Fe''_3\overline{Fe}_2Cy_{18}$. Lässt man 3 Molecüle Kaliumferrocyanid auf 2 Molecüle Ferrichlorid oder ein normales Ferrisalz wirken oder überhaupt überschüssiges Kaliumferrocyanid mit den Lösungen von Ferrisalzen zusammentreffen, so entsteht ein unlöslicher, also auch in sehr verdünnten Flüssigkeiten entstehender amorpher Niederschlag von schön blauer Farbe:

$$3K_4Fe''Cy_6 + 2\overline{Fe}Cl_6 = Fe''_3\overline{Fe}_2Cy_{18} + 12KCl.$$

Dieser blaue Niederschlag giebt gewaschen und getrocknet eine dunkelblaue Masse von muschligem Bruch, die beim Reiben Kupferglanz annimmt und noch Wasser enthält. Letzteres lässt sich durch Erwärmen nicht vollständig wegtreiben, ohne dass zugleich auch eine Zersetzung der Cyanverbindung erfolgte. Wasser und Alkohol lösen das Berlinerblau nicht auf, auch die verdünnten Säuren sind ohne Einwirkung darauf, mit Ausnahme der Oxalsäure, welche es zu einer schön blauen Flüssigkeit löst.

Bringt man eine wässrige Lösung von 2 Molecülen Kaliumferrocyanid mit einer solchen von 1 Molecül Ferrichlorid zusammen, so erhält man einen ganz ähnlichen Niederschlag, der aber etwas kaliumhaltig ist und sich beim Auswaschen mit dunkelblauer Farbe im Wasser löst; dies ist das sogenannte lösliche Berlinerblau. Seine Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2K_4Fe''Cy_6 + \overline{Fe}Cl_6 = \left.\begin{matrix}K_2\\ Fe''_2\end{matrix}\right\}\overline{Fe}Cy_{12} + 6KCl.$$

Wird nach erfolgter Fällung der Flüssigkeit Alkohol zugesetzt, so scheidet sich die blaue Verbindung mit 8 Mol. Wasser vollständig ab. Bei 110° giebt sie das Wasser ab, nimmt einen schönen Purpurglanz an und ist in Wasser unlöslich geworden.

b. Turnbullblau: $Fe''_3\overline{Fe}Cy_{12}$. Fällt man die Lösung eines Ferrosalzes mit Kaliumferricyanid, so erhält man einen schön blauen Niederschlag, welcher die grösste Aehnlichkeit mit dem

Berlinerblau zeigt, von diesem sich aber durch seine Zusammensetzung und seine dunklere Farbe unterscheidet:

$$K_6 \overline{Fe} Cy_{12} + 3 Fe''Cl_2 = Fe''_3 \overline{Fe} Cy_{12} + 6 KCl.$$

Berliner- und Turnbullblau werden als Malerfarbe gebraucht, wobei aber zu beachten ist, dass sie durch Alkalien und alkalische Erden zerstört werden. Die Lösung des Berlinerblaus in Oxalsäure dient als blaue Dinte; für Stahlfedern eignet sich aber diese Dinte wegen ihrer sauren Beschaffenheit nicht, dagegen giebt das lösliche Berlinerblau eine ganz vorzügliche blaue Stahlfederdinte.

Von den übrigen Metallen lassen sich auch mit Mangan, Chrom und Kobalt, theils den Metallferrocyaniden, theils den Metallferricyaniden analoge Verbindungen erhalten.

V. Erkennung. Bei der Nachweisung des Eisens handelt es sich nicht blos um die Auffindung des Metalls an und für sich, sondern auch um die Unterscheidung der Ferro- und Ferrisalze; sie unterscheiden sich durch folgende Kennzeichen: Schwefelwasserstoff wirkt auf die Ferrosalze nicht ein; er reducirt die Ferrisalze unter Abscheidung von S. Ammoniumsulfid giebt mit beiden Klassen von Salzen einen schwarzen, in verdünnter Salzsäure löslichen Niederschlag. Alkalihydroxyde und Ammoniak geben mit den Ferrosalzen einen weissen, oder grünlichweissen, an der Luft braun werdenden Niederschlag, während sie bei den Ferrisalzen einen braunen, seine Farbe nicht ändernden Niederschlag hervorrufen. Kaliumferrocyanid erzeugt in Ferrosalzen einen weissen, an der Luft schnell blau werdenden Niederschlag, in Ferrisalzen einen tiefblauen Niederschlag von Berlinerblau. Kaliumferricyanid fällt die Ferrosalze blau, die Ferrisalze nicht. Galläpfeltinktur giebt mit Ferrosalzen erst nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag, während sie Ferrisalze sogleich schwarz fällt. — Eisenverbindungen färben die Phosphorsalz- oder Boraxperle in der Hitze roth, nach dem Erkalten blassgrünlich.

VI. Entdeckung. Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Schon Moses spricht von eisernen Waffen und wie aus einer Stelle im Homer hervorzugehen scheint, wäre auch der Stahl und die Operation des Härtens desselben seinen Zeitgenossen bereits bekannt gewesen. Das Berlinerblau wurde 1704 von Diesbach entdeckt. Das Kaliumferrocyanid, obwohl es schon zur Zeit der Entdeckung des Berlinerblaus in flüssiger Form, als sogenannte Blutlauge bekannt war, wurde erst 1752 von Macquer rein dargestellt; das Kaliumferricyanid entdeckte L. Gmelin 1822. Von den übrigen Eisenverbindungen sind das Eisenoxyd, das Magneteisenerz, der Eisenvitriol und der Eisenkies schon sehr lange bekannt und benutzt.

## Mangan. Mn.

A. G. = 55; V. G. = 8.

I. Vorkommen. Das Mangan findet sich nicht gediegen in der Natur, dagegen reichlich in Verbindung, als Pyrolusit oder Braunstein $MnO_2$, Hausmannit $Mn_3O_4$, Braunit $\overline{Mn}O_3$, Manganit $\overline{Mn}O_4H_2$, Manganspath $MnCO_3$, seltener als Man-

ganglanz MnS. Ausserdem findet sich das Mangan als fast steter Begleiter des Eisens in kleinen Mengen in vielen Mineralien und auch in Pflanzen und Thieren.

II. Darstellung. Man erhält das Mangan, indem man eines seiner Oxyde bei hoher Temperatur mit C reducirt und das auf diese Weise mit einer gewissen Menge C verbundene Mangan durch Schmelzen mit etwas Mangancarbonat reinigt.

III. Eigenschaften. Das Mangan ist röthlichgrau, stark metallglänzend, sehr hart und so spröde, dass man es durch Reiben pulverisiren kann. Es ist fast unschmelzbar, zersetzt das Wasser bei 100° mit Leichtigkeit und oxydirt sich auch an der Luft sehr schnell. Es wird von verdünnten Säuren rasch aufgelöst. Das Mangan wird als Metall nie angewendet.

IV. Verbindungen.

### a. Oxyde.

Es sind 6 Oxydationsstufen des Mangans bekannt:

$Mn''O$ Manganoxydul;
$\text{Mn}O_3$ Manganioxyd;
$Mn_3O_4$ Manganoxyduloxyd;
$MnO_2$ Mangansuperoxyd;
$MnO_3$ Mangansäureanhydrid;
$Mn_2O_7$ Uebermangansäureanhydrid.

### 1. Manganoxydul und Manganhydroxydul.

**Manganoxydul** oder **Manganooxyd**: $Mn''O$, entsteht, indem man einen Strom trockenen H über gelinde erhitztes Mangansuperoxyd leitet, welches dadurch reducirt wird. Es bildet ein grünes Pulver, das sich an der Luft unverändert erhält, wenn es bei sehr hoher Temperatur dargestellt war; im anderen Falle geht es, öfters unter Verglimmen, in braunes Oxyduloxyd über.

**Manganhydroxydul** oder **Manganohydroxyd**: $Mn''(OH)_2$, entsteht durch Fällung eines löslichen Mangansalzes mit einem Alkali als amorpher weisser Niederschlag, der jedoch an der Luft sehr schnell braun wird, indem er sich in das Hydroxyd $MnO_4H_2$ verwandelt. — Das Manganhydroxydul ist eine starke Salzbase.

### 2. Manganioxyd und Manganihydroxyd.

**Manganioxyd** oder **Manganoxyd**: $MnO_3$, findet sich als Braunit in braunschwarzen quadratischen Octaëdern. Künstlich erhält man es durch gelindes Glühen des Superoxydes oder des Mangannitrats als schwarzes Pulver.

**Manganihydroxyd** oder **Manganhydroxyd**: $Mn(OH)_6$ entsteht durch Fällen eines Manganisalzes mit Ammoniak, oder durch Stehenlassen des Manganhydroxyduls an der Luft als braunschwarzes Pulver, das in Säuren löslich ist (in Salzsäure unter langsamer

Chlorentwicklung). Das zweite Anhydrid desselben, $MnO_4H_2$, welches aus ihm durch Austreten von 2 Mol. Wasser hervorgeht, findet sich als Manganit in dunkelbraun-schwarzen rhombischen Prismen oder derb, ein braunes Pulver gebend (Unterschied von Braunstein). Das Manganihydroxyd ist eine sehr schwache Salzbase.

### 3. Manganoxyduloxyd:

**Manganoxyduloxyd** oder **Mangantetroxyd**: $Mn_3O_4$, kommt als Hausmannit in schwarzen, quadratischen Octaëdern oder derben schwarzen Massen vor. Es ist das einzige Oxyd des Mangans, welches in der Glühhitze beständig ist und wird durch Glühen sowohl der niederen als auch der höheren Oxyde des Mangans als braunes Pulver erhalten, wobei die ersteren O aus der Luft aufnehmen und die anderen solchen abgeben. Es löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung:

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3Mn''Cl_2 + H_2O + 2Cl.$$

### 4. Mangansuperoxyd und Mangansuperhydroxyd.

**Mangansuperoxyd** oder **Mangandioxyd**: $MnO_2$, bildet als Braunstein oder Pyrolusit das am häufigsten vorkommende Manganerz. Es findet sich in grauen oder schwarzen metallglänzenden rhombischen Prismen oder strahligen Massen, welche ein schwarzes Pulver geben, und wird bei Ilmenau, Ihlefeld, Giessen und anderen Orten bergmännisch gewonnen. Bei gelindem Glühen verliert es $^1/_4$ seines Sauerstoffgehaltes und wird zu Oxyd, bei starkem Glühen $^1/_3$ und wird zu Oxyduloxyd, beim Erhitzen mit Schwefelsäure $^1/_2$ und wird zu Mangansulfat (vgl. S. 106); beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt es Cl, indem gleichzeitig Manganchlorür und Wasser entstehen (vgl. S. 91). Schwefelsäure und Mangansuperoxyd wirken bei Gegenwart organischer Stoffe leichter aufeinander ein als sonst. Hierbei zerstört der freiwerdende O die organische Materie. Dieses Verhalten benutzt man, um in dem käuflichen Braunstein, welcher häufig andere niedrigere Oxydationsstufen des Mangans oder auch fremde Substanzen beigemengt enthält, den Gehalt an Mangansuperoxyd zu finden. Man mischt eine gewogene Menge des zu untersuchenden feinpulverisirten und bei 100° getrockneten Braunsteins in einem hierzu besonders eingerichteten Apparate mit einem Ueberschuss von Oxalsäure und lässt, nachdem man das Gewicht des Apparates sammt Inhalt bestimmt, überschüssige Schwefelsäure hinzutreten, wodurch die Oxalsäure in Kohlensäureanhydrid verwandelt wird, während andererseits Mangansulfat entsteht:

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = 2H_2O + 2CO_2 + Mn''SO_4$$

| $MnO_2$ | $H_2C_2O_4$ | $H_2SO_4$ | $2H_2O$ | $2CO_2$ | $Mn''SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Mangansuperoxyd. | Oxalsäure. | Schwefelsäure. | Wasser. | Kohlensäureanhydrid. | Mangansulfat. |

Der Apparat ist derart eingerichtet, dass das entweichende Kohlensäureanhydrid, um es zu trocknen, durch Schwefelsäure streichen muss. Aus dem Gewicht des entwichenen Kohlensäure-

anhydrids lässt sich leicht der Gehalt des käuflichen Braunsteins an Mangansuperoxyd berechnen.*)

Beispiel. Gesetzt man hätte 4 Grm. Braunstein genommen und einen Gewichtsverlust von 3,5 Grm. Kohlensäureanhydrid erfahren. Das Gewicht zweier Molecüle Kohlensäureanhydrid verhält sich nun zum Moleculargewicht des Mangansuperoxyds wie die gefundene Menge Kohlensäureanhydrid zu x, es ist also anzusetzen 88 : 87 = 3,5 : x; x = 3,46. Die 4 Grm. angewandten Braunsteins enthalten folglich 3,46 Grm. oder 86,5 Proc. Mangansuperoxyd.

Auf maassanalytischem Wege führt man die Probe in der Weise aus, dass man den Braunstein durch Schwefelsäure unter Zusatz von überschüssiger titrirter Oxalsäure zersetzt, und den unzersetzt gebliebenen Theil der Oxalsäure durch Chamäleonlösung (siehe unten) ermittelt oder dass man den Braunstein mit Salzsäure erhitzt und das frei werdende Cl in eine Kaliumjodidlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mittelst einer Lösung von Natriumhyposulfit bestimmt (vergl. S. 289).

Der Braunstein dient zur Darstellung von O und Cl, zum Entfärben und Färben des Glases, als Farbe für Glasuren und zur Darstellung von verschiedenen Manganpräparaten.

**Mangansuperhydroxyd**: $MnO_3H_2$, entsteht bei der Zersetzung der Mangansäure und Uebermangansäure (siehe unten). Ein Superhydroxyd der Formel $Mn_2O_5H_2$ entsteht als schwarzes Pulver, wenn die Lösung eines Mangansalzes mit Cl oder mit einem Hypochlorit behandelt, oder wenn Manganoxyduloxyd mit Salpetersäure digerirt wird.

## 5. Manganate.

Das Mangansäureanhydrid und die Mangansäure sind im freien Zustande nicht bekannt.

**Manganate** oder **mangansaure Salze**: $M_2MnO_4$. Die Manganate verpuffen auf Kohle, sind sonach kräftige Oxydationsmittel und werden durch oxydirbare unorganische Körper und alle organischen Substanzen leicht zersetzt, indem letztere ihnen einen Theil des O entziehen. An der Luft zerfallen sie in Permanganate und Mangansuperhydroxyd.

**Kaliummanganat** (Mangansaures Kali): $K_2MnO_4$, entsteht beim Glühen von gleichen Theilen Braunstein und Kaliumhydroxyd, oder besser von 4 Th. Braunstein, 5 Th. Kaliumhydroxyd und 3 Th. Kaliumchlorat als schwarzgrüne Masse, welche mit Wasser eine tiefgrüne Lösung giebt. Hieraus erhält man das Kaliummanganat bei langsamem Verdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe in dunkelgrünen, rhombischen Krystallen, welche mit denen des Kaliumsulfats isomorph sind. Die grüne Auflösung des Kalium-

*) Natürlich dürfen dabei die dem Braunstein mitunter beigemischten Carbonate, welche sich durch Kochen des Braunsteins mit Wasser und nachherigen Zusatz von Salpetersäure durch Aufbrausen zu erkennen geben, nicht übersehen werden.

manganats zersetzt sich schon beim Verdünnen mit Wasser in Mangansuperhydroxyd und Kaliumpermanganat:

$$\underset{\text{Kaliummanganat.}}{3\,K_2MnO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Mangansuperhydroxyd.}}{MnO_3H_2} + \underset{\text{Kaliumpermanganat.}}{2\,KMnO_4} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{4\,KOH}$$

Die Zersetzung des Kaliummanganats, welche schon Wasser bewirkt, erfolgt rascher bei Zusatz von Säuren, und daher ist weder die Mangansäure noch ihr Anhydrid bekannt. Setzt man eine Kaliummanganatlösung der Luft aus, so bringt das in derselben enthaltene Kohlensäureanhydrid die soeben besprochene Reaction hervor und da das Kaliummanganat grün und das Kaliumpermanganat roth ist, so geht die Lösung aus Grün durch Blau und Violett in Roth über, wobei sich gleichzeitig braune Flocken des vorher erwähnten Superhydroxydes absetzen. Aus diesem Grunde nannte man das Kaliummanganat früher mineralisches Chamäleon, obwohl man gegenwärtig vielmehr die Lösung des Kaliumpermanganates mit diesem Namen bezeichnet. Oxydirbare unorganische Körper und alle organischen Substanzen entfärben die grüne Lösung des Kaliummanganats, indem sie die Mangansäure zu Mangansuperhydroxyd reduciren. Desshalb kann die Lösung nicht durch Papier filtrirt werden.

Ausser den Manganaten der Alkalien sind die des Bariums und Strontiums bekannt. Dieselben sind im Wasser nicht löslich; im Uebrigen verhalten sie sich wie die Alkalimanganate.

### 6. Uebermangansäureanhydrid, Uebermangansäure und ihre Salze.

**Uebermangansäureanhydrid**: $Mn_2O_7$, entsteht, wenn man Kaliumpermanganat in kleinen Mengen in ein erkaltetes Gemisch von 11 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser einträgt und die grüne Lösung vorsichtig auf 60° erhitzt. Hierbei verflüchtigt sich das Uebermangansäureanhydrid in violetten Dämpfen von eigenthümlichem Geruche, welche sich zu einer dicken grünlich schwarzen metallisch glänzenden Flüssigkeit verdichten. Es zieht das Wasser begierig an und löst sich darin mit violetter Farbe. Beim raschen Erhitzen detonirt es unter Feuererscheinung. Es wirkt höchst oxydirend, entzündet Papier und detonirt in Berührung mit Fett, Kohlenwasserstoffen, Alkohol etc. unter Feuererscheinung.

**Uebermangansäure**: $HMnO_4$, in wässriger Lösung erhält man, indem man das Anhydrid in Wasser löst oder Bariumpermanganat mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei sich Bariumsulfat abscheidet, während die Uebermangansäure im Wasser gelöst bleibt. Ihre Auflösung ist roth gefärbt und lässt sich vor Staub geschützt im verdünnten Zustand ziemlich gut aufbewahren. Beim Erwärmen zerfällt sie in Mangansuperhydroxyd und O.

**Permanganate** oder **Uebermangansaure Salze**: $M'MnO_4$. Die Permanganate sind im trockenen Zustande dunkelroth oder schwarz, verpuffen mit brennbaren Körpern, ähnlich den Chloraten, Nitraten und Manganaten, zum Theil schon durch blosses Reiben, sind ohne

Ausnahme in Wasser löslich und zum Theil zerfliesslich. Ihre Lösungen sind roth gefärbt. Die Uebermangansäure und ihre Salze sind sehr kräftige Oxydationsmittel und es werden ihre Lösungen durch alle jene Stoffe zersetzt, welche die Manganate zersetzen.

**Kaliumpermanganat** (Uebermangansaures Kali): $KMnO_4$, erhält man ausser auf oben erwähntem Wege auch, wenn man die durch Glühen von Braunstein, Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorat erhaltene grüne Masse in heissem Wasser auflöst und Kohlensäureanhydrid einleitet, bis die Lösung roth geworden ist. Beim Abdampfen der Lösung bilden sich fast schwarze rhombische Krystalle, welche mit denen des Kaliumperchlorats isomorph sind und sich sehr leicht in Wasser mit intensiver, violettrother Farbe lösen. Vermischt man die Lösung von Kaliumpermanganat mit Kaliumlauge, so verwandelt es sich unter Sauerstoffentwicklung in Kaliummanganat:

$$2KMnO_4 + 2KHO = O + H_2O + 2K_2MnO_4.$$

Die Lösung des Kaliumpermanganats findet in der Analyse zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens, der Oxalsäure und anderer Stoffe Anwendung. Fügt man nämlich zu einer sauren Lösung eines Ferrosalzes oder von Oxalsäure eine Lösung von Kaliumpermanganat, so verschwindet die rothe Farbe der letzteren Lösung, bis alles Ferrosalz in Ferrisalz übergeführt ist, oder bis die Oxalsäure vollständig in Kohlensäureanhydrid verwandelt ist:

1) $$2KMnO_4 + 10Fe''SO_4 + 8H_2SO_4$$
Kaliumpermanganat. Ferrosulfat. Schwefelsäure.
$$= 5Fe(SO_4)''_3 + 2Mn''SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
Ferrisulfat. Mangansulfat. Kaliumsulfat. Wasser.

2) $$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4$$
Kaliumpermanganat. Oxalsäure. Schwefelsäure.
$$= 10CO_2 + 2Mn''SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
Kohlensäureanhydrid. Manganosulfat. Kaliumsulfat. Wasser.

Man erkennt die Beendigung der Reaction daran, dass die rothe Färbung, welche ein weiterer Zusatz von Kaliumpermanganat hervorbringt, nicht mehr verschwindet und berechnet sich, wenn der Gehalt der angewandten Lösung bekannt ist, aus der verbrauchten Menge die oxydirte Quantität von Eisen oder Oxalsäure.

Ausserdem findet das Salz im unreinen Zustande als das kräftigste, faule Gerüche zerstörende Desinfectionsmittel vielfältige Anwendung.

### b. Sulfide.

**Mangansulfür** oder **Manganosulfid**: $Mn''S$, findet sich als Manganblende oder Manganglanz in eisenschwarzen Würfeln, welche ein dunkelgrünes Pulver geben. Künstlich erhält man es als grünes Pulver durch Glühen von sehr feingepulvertem Mangansuperoxyd mit überschüssigem S. Ammoniumsulfid fällt aus Mangansalzen einen fleischrothen Körper, welcher Manganhydro-

sulfür ist. Der Niederschlag oxydirt sich rasch an der Luft, wobei braunes Manganihydroxyd entsteht und der S ausgeschieden wird; in Säuren ist er unter Schwefelwasserstoffentwicklung leicht löslich.

**Mangandisulfid:** $MnS_2$, die dem Mangansuperoxyd entsprechende Verbindung, kommt natürlich in braunschwarzen Octaëdern als Hauerit vor.

### c. Salze.

Die Mangansalze oder Manganosalze welche Krystallwasser enthalten, erscheinen rosenroth gefärbt, die krystallwasserfreien oder entwässerten sind aber farblos. Sie sind meist in Wasser löslich; ihre Lösungen verändern Lakmus nicht und schmecken zusammenziehend metallisch. Sie oxydiren sich weder an der Luft, noch beim Kochen mit Salpetersäure oder bei der Behandlung mit Cl. Sie bilden mit Ammoniumsalzen Doppelsalze, welche durch Ammoniak nicht zersetzt werden. Die in der Natur vorkommenden Mangansalze treten meistens mit den isomorphen entsprechenden Magnesium- und Eisensalzen verunreinigt auf.

Die Manganisalze sind wenig beständig und, die Doppelsalze ausgenommen, nicht krystallisirbar.

**Manganchlorür** oder **Manganochlorid:** $Mn''Cl_2$, wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cl aus Braunstein und Salzsäure erhalten; auch erhält man es sehr rein durch Auflösen von Mangancarbonat in Salzsäure. Beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich in schön rosenrothen Krystallen von der Formel $MnCl_2 \cdot 4$ aq. aus. Die Krystalle sind zerfliesslich, lösen sich in Wasser und Alkohol, geben beim Glühen das Wasser ab und liefern so das wasserfreie geschmolzene Manganchlorür, welches zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt. Es wird in der Kattundruckerei und Färberei angewendet.

**Manganichlorid** oder **Manganchlorid:** $Mn_2Cl_6$, ist nur in wässriger Lösung bekannt. Es bildet sich beim Auflösen von Mangansuperoxyd in kalter concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Cl als braune Auflösung. Es wird langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen oder im Sonnenlichte unter Entwicklung von Cl und Bildung von Manganchlorür zersetzt. Wird das Mangansuperoxyd feinpulverisirt mit Aether geschüttelt, den man zuvor mit Salzsäuregas gesättigt hat, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich, ohne dass Cl entwickelt wird, grün und enthält das dem Superoxyd entsprechende Mangantetrachlorid, $MnCl_4$, dessen concentrirtere ätherische Lösung nahezu undurchsichtig ist. Diese Verbindung ist jedoch sehr unbeständig.

**Mangansulfat** oder **Manganosulfat** (Schwefelsaures Manganoxydul): $Mn''SO_4$, wird durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Trockne gewonnen. Es stellt eine weisse, pulverige Masse dar, welche rasch Wasser absorbirt, sich leicht in demselben auflöst und aus der gesättigten Lösung unter $+6^0$ in schwach rosenrothen Krystallen

erhalten wird, die hinsichtlich ihrer Form und des Wassergehaltes mit dem Magnesium- und Eisensulfat übereinkommen. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Salz mit 5 Mol. in triklinen Krystallen wie das Kupfersulfat, mit welchem es dann isomorph ist. Mit den Alkalisulfaten bildet es Doppelsalze, welche denjenigen des Eisens und Magnesiums entsprechen und mit ihnen isomorph sind.

**Manganisulfat** (Schwefelsaures Manganoxyd): $Mn(SO_4)''_3$, entsteht beim Erhitzen von feingepulvertem Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure auf 140°. Es bildet ein zerfliessliches, amorphes, dunkelgrünes Pulver, welches durch viel Wasser in freie Schwefelsäure und Manganihydroxyd zersetzt wird. Das Salz wird in Gegenwart von Alkalisulfaten beständiger; es verbindet sich nämlich mit diesen zu den in dunkelvioletten regulären Octaëdern krystallisirenden Manganalaunen (vergl. S. 306).

**Mangancarbonat** oder **Manganocarbonat** (Kohlensaures Manganoxydul): $Mn''CO_3$, findet sich als Manganspath und als Begleiter des Eisenspaths, mit dem es isomorph ist. Man erhält es durch Fällen eines löslichen Mangansalzes durch Natriumcarbonat als weissen Niederschlag. Es ist in Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält, löslich. Das gefällte Carbonat wird an der Luft braun, indem es sich theilweise zu Manganihydroxyd oxydirt.

V. Erkennung. Da die Manganisalze schon durch Wasser zersetzt werden und in der Wärme sich in Mangansalze verwandeln, so kommen bei der Nachweisung des Mangans nur die letzteren in Betracht. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen der Mangansalze nicht, Ammoniumsulfid dagegen gibt einen fleischfarbenen, an der Luft braunwerdenden, in verdünnter Salzsäure löslichen Niederschlag. Alkalihydroxyde geben einen weissen, an der Luft schnell dunkelnden Niederschlag. Die durch Ammoniak bewirkte Fällung ist, wie bei den Magnesiumsalzen, unvollständig. — Erhitzt man Manganverbindungen mit Natriumcarbonat und Salpeter auf einem Platinblech, so geben sie eine grüne Masse von Natriummanganat. Die Phosphorsalz- oder Boraxperle wird von den Manganverbindungen violett gefärbt.

VI. Entdeckung. Eine Verbindung des Mangans, der Braunstein, ist schon sehr lange bekannt, aber er wurde stets für ein Eisenerz gehalten. Schon Plinius erwähnt den Braunstein und beschreibt auch die Anwendung desselben zur Entfärbung des Glases. Scheele wies 1774 nach, dass der Braunstein ein eigenthümliches Metall enthalte und noch in demselben Jahre gelang es Gahn, dasselbe zu isoliren.

## Chrom. Cr.

A. G. = 53,5; V. G. = 6,8.

I. Vorkommen. Das Chrom findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern nur im oxydirten Zustande, hauptsächlich als Chromeisenstein $\left.\begin{matrix}Fe''\\ Cr\end{matrix}\right\}O_4$, einer dem Magneteisenerz isomorphen

Verbindung, seltener als Rothbleierz $PbCrO_4$; ferner in geringen Mengen als grün- oder rothfärbende Substanz in vielen Mineralien, wie Smaragd, Serpentin, Rubin, Spinell etc.

II. Darstellung. Das Chrom wird erhalten, indem man das Chromioxyd mittelst C bei Weissglühhitze reducirt und das auf diese Weise mit einer gewissen Menge C verbundene Chrom durch Schmelzen mit Chromioxyd und Borax reinigt. Das Metall lässt sich auch durch Erhitzen von Chromichlorid mit Natrium darstellen, wobei man nachher das gebildete Natriumchlorid durch Wasser entfernt.

III. Eigenschaften. Das Chrom ist stahlgrau, sehr hart und spröde sowie ungemein strengflüssig, so dass es selbst im Knallgasgebläse kaum schmilzt. In gewöhnlicher Temperatur ist es nicht magnetisch, wird aber zwischen 15° und 20° magnetisch. Es oxydirt sich selbst in der Hitze nur sehr schwierig, wird von Salzsäure leicht aufgelöst, von Schwefelsäure wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen. Das aus dem Chromichlorid durch Reduction mit Natrium dargestellte Chrom bildet glänzende Krystalle des regulären Systems, welche der Einwirkung aller Säuren widerstehen. Für sich findet das Metall keine Anwendung. Die Verbindungen des Chroms zeichnen sich alle durch schöne Färbung aus, und viele derselben finden deshalb als Farbmaterialien Anwendung; daher sein Name (von χρῶμα, die Farbe).

IV. Verbindungen.

### a. Oxyde.

Es sind fünf Verbindungen des Chroms mit O bekannt, nämlich:

$CrO$ Chromoxydul;
$\text{-Cr-}O_3$ Chromioxyd;
$Cr_3O_4$ Chromoxyduloxyd;
$CrO_3$ Chromsäureanhydrid;
$Cr_2O_7$ Ueberchromsäureanhydrid.

#### 1. Chromhydroxydul.

Das Chromoxydul ist im freien Zustande nicht bekannt, indem es sich bei Abscheidung aus seinen Verbindungen sofort höher oxydirt.

**Chromhydroxydul** oder **Chromohydroxyd**: $Cr''(OH)_2$, entsteht beim Vermischen der blauen Lösung des Chromchlorürs mit Alkalien als brauner Niederschlag, welcher ungemein rasch O aus der Luft anzieht, so dass diese bei der Darstellung vollständig ausgeschlossen bleiben muss. Selbst das Wasser wird dadurch bald zersetzt und unter Entwicklung von H ein braungelber Körper erhalten, welcher dem Eisenoxyduloxyd entspricht und nach der Formel $Cr_3O_4$ zusammengesetzt erscheint. — Das Chromhydroxydul ist eine schwache Salzbase.

#### 2. Chromioxyd und Chromihydroxyd.

**Chromioxyd** oder **Chromoxyd**: $\text{-Cr-}O_3$, erhält man amorph

durch Erhitzen von Chromihydroxyd oder durch Glühen des Mercurochromats. In letzterem Falle entweicht Quecksilber und ein Theil des im Salz enthaltenen O, während Chromioxyd übrig bleibt:

$$2Hg''CrO_4 = 4Hg + 5O + ЄrO_3$$

Mercurochromat Quecksilber Sauerstoff Chromioxyd.

Um die Verbindung krystallisirt darzustellen, leitet man dampfförmiges Chlorchromsäureanhydrid durch eine rothglühende Porcellanröhre:

$$2CrO_2Cl_2 = 4Cl + O + ЄrO_3$$

Chlorchromsäureanhydrid Chlor Sauerstoff Chromioxyd.

Das amorphe Chromioxyd ist ein grünes, unschmelzbares, feuerbeständiges Pulver, krystallisirt bildet es glänzende grünschwarze, sehr harte, hexagonale Krystalle, welche mit denjenigen des Aluminium- und Eisenoxydes isomorph sind. Es ist unlöslich in Wasser und löst sich geglüht auch in Säuren sehr schwierig. Es findet zur Darstellung grüner Gläser und in der Glas- und Porcellanmalerei als feuerbeständige, grüne Farbe Anwendung.

**Chromihydroxyd** oder **Chromhydroxyd**: $Єr(OH)_6$, entsteht, wenn erwärmte Lösungen von Chromisalzen mit Ammoniak in sehr geringem Ueberschusse versetzt und noch einige Zeit erwärmt werden. Es bildet einen grünlichblauen amorphen Niederschlag, welcher, über Schwefelsäure getrocknet, nach der Formel $Єr(OH)_6 \cdot 4$ aq. und nach dem Erhitzen auf 200° unter Luftabschluss nach der Formel $ЄrO_4H_2$ zusammengesetzt ist. Das letztere Anhydroxyd zersetzt sich beim Glühen unter Feuererscheinung in Wasser und Chromioxyd. Das Chromihydroxyd löst sich leicht in Säuren; es löst sich auch in Kalium- und Natriumlauge, wird aber aus basischer Lösung beim Sieden als grünes Hydroxyd wieder ausgefällt, welches aber immer merkliche Mengen des Alkalis enthält. Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen fällen Ammoniak und Alkalien aus Chromisalzen violette Niederschläge, die sich in Ammoniakflüssigkeit unter Bildung eigenthümlicher, den Kobaltiaksalzen (siehe diese) entsprechenden Verbindungen mit rother Farbe lösen, während reines Chromihydroxyd davon nicht aufgenommen wird.

Das Chromihydroxyd ist nur eine schwache Salzbase und verhält sich gegen starke Basen gewissermassen als Säure. Unter den Mineralien kommen mehrere Doppeloxyde vor, welche als Salz des Chromianhydroxyds: $ЄrO_4H_2$, erscheinen, das hier dieselbe Rolle spielt, wie das Aluminiumhydroxyd in den sogenannten Aluminaten. Das gewöhnlichste Chromerz: der Chromeisenstein, ist ein solches salzartiges Oxyd. Er ist Eisenchromioxyd: $\left.\begin{matrix}Fe''\\ Єr\end{matrix}\right\}O_4$ und bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner oder grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Octaëder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das Kaliumdichromat gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist.

### 3. Chromsäureanhydrid und seine Salze.

**Chromsäureanhydrid:** $CrO_3$, stellt man gewöhnlich aus dem Kaliumdichromat dar. Man bereitet sich eine kochend gesättigte Lösung dieses Salzes und versetzt dieselbe nach dem Erkalten mit ihrem anderthalbfachen Volum Schwefelsäure. Die Flüssigkeit erwärmt sich anfangs stark, es bildet sich saures Kaliumsulfat, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und beim Erkalten scheidet sich das Chromsäureanhydrid in langen, rothgefärbten Nadeln ab:

$$\underset{\text{Kaliumdichromat}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}SO_4} + \underset{\text{Chromsäureanhydrid.}}{2CrO_3}$$

Die erkaltete Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen und diese auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen gelassen, worauf man sie zuletzt auf unglasirtes Porzellan legt, worin sämmtliche Mutterlauge aufgesogen wird. Will man sie ganz rein und frei von Schwefelsäure haben, so löst man die Krystalle nochmals in Wasser auf, setzt ein wenig Bariumchromat zu, welches die Schwefelsäure niederschlägt und erhält beim vorsichtigen Abdampfen der Flüssigkeit im luftleeren Raume braunrothe Krystalle, welche ein scharlachrothes Pulver geben. Es ist an der Luft sehr zerfliesslich, schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Beim Erwärmen schmilzt das Säureanhydrid zu einer braunrothen Flüssigkeit, ist etwas flüchtig, zerfällt jedoch beim stärkeren Erhitzen leicht in O und Chromioxyd. In Folge seiner grossen Unbeständigkeit ist es ein energisches Oxydationsmittel. Organische Körper werden von ihm meistens lebhaft unter Bildung von Chromioxyd oxydirt. Die Reduction durch gewisse organische Körper, wie Alkohol, Aether etc., ist zuweilen von so heftiger Erhitzung begleitet, dass letztere sich entzünden. Mit Salzsäure entwickelt es Cl und bildet eine Auflösung von grünem Chromichlorid.

**Chlorchromsäureanhydrid:** $CrO_2Cl_2$, welches durch Substitution von 2 Atomen Cl an Stelle von 1 At. O in dem Chromsäureanhydrid entstanden gedacht werden kann, stellt man durch Destillation eines Gemenges von geschmolzenem Natriumchlorid, Kaliumchromat und Schwefelsäure dar. Es stellt eine blutrothe, bei 120° siedende und an der Luft dicke, erstickende, gelbrothe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit dar, welche sich mit oxydirbaren Körpern heftig zersetzt. Mit Wasser zersetzt sie sich in Chromsäureanhydrid und Chlorwasserstoffsäure:

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl.$$

Die **Chromsäure**, welche nach der Zusammensetzung ihrer Salze $H_2CrO_4$ wäre, ist nur in wässriger Lösung bekannt.

**Chromate oder chromsaure Salze:** $M'_2CrO_4$. Die Chromate sind entweder gelb oder roth gefärbt und meistens in Wasser unlöslich. Beim Glühen werden sie zersetzt. Die krystallisirbaren sind den analog zusammengesetzten Sulfaten isomorph.

Die Chromate der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle meist unlöslich. Die löslichen Chromate bewirken daher in den meisten Metalllösungen Niederschläge, von denen die meisten durch schöne Färbung ausgezeichnet sind; so werden Bleisalze von den Chromaten gelb gefällt, durch Bildung von unlöslichem Bleichromat; Silbersalze erzeugen damit eine aus Silberchromat bestehende dunkelrothe Fällung. Die Chromate besitzen stark oxydirende Eigenschaften; durch Alkohol, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Substanzen werden die Auflösungen der Chromate bei Gegenwart einer stärkeren Säure, von Schwefelsäure z. B. zu Chromisalzen reducirt, sie werden grün. Die löslichen Chromate wirken, wie die Lösung des Chromsäureanhydrids giftig; an einem sicheren Gegenmittel fehlt es bis jetzt noch.

**Kaliumchromat** (gelbes chromsaures Kali): $K_2CrO_4$. Um dieses Salz darzustellen, setzt man zu einer Auflösung von Kaliumdichromat so lange Kaliumcarbonat, bis sie eine hellgelbe Farbe und eine basische Reaction angenommen hat, und verdunstet zum Krystallisiren. Es bildet citrongelbe, beim jedesmaligen Erhitzen sich morgenroth färbende rhombische Krystalle. Beim Glühen schmilzt es ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung ist gelb und reagirt basisch. Die Färbekraft des Kaliumchromats ist so bedeutend, dass man schon mit sehr geringen Mengen des Salzes grosse Mengen Wasser gelb färben kann.

**Kaliumdichromat** (rothes chromsaures Kali): $K_2Cr_2O_7$. Dieses Salz leitet sich von einer in freiem Zustande nicht existirenden Anhydrosäure $H_2Cr_2O_7$ ab, welche der Dischwefelsäure (s. S. 140) analog ist. Es wird im Grossen aus dem Chromeisenstein dargestellt. Das feingepulverte Mineral wird mit Potasche unter Luftzutritt und Zusatz von Salpeter bei Glühhitze in Flammöfen geschmolzen. Hierbei bildet sich Ferrioxyd und Kaliumchromat, welches der Masse durch Auslaugen entzogen wird. Der Lösung fügt man dann Essigsäure oder Salpetersäure hinzu, theils um die Kieselsäure aus dem Kaliumsilicat abzuscheiden, welches aus dem im Mineral enthaltenen Quarz entstanden ist, theils um das leicht lösliche und daher schwierig zu reinigende normale Kaliumchromat in das schwerer lösliche Kaliumdichromat überzuführen. Die Kieselsäure wird abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Das Kaliumdichromat bildet grosse gelbrothe trikline Krystalle, die beim Erhitzen unzersetzt schmelzen und erst in der Weissgluth unter Abscheidung von O und Chromioxyd in normales Kaliumchromat übergehen. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem ziemlich schwer ($^{10}/_{100}$ bei 15°) löslich, die Lösung ist gelbroth, schmeckt bitterlich metallisch und reagirt sauer. Die Färbekraft des Kaliumdichromats ist der des Kaliumchromats gleich.

Mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in Kaliumchromisulfat, Wasser und O:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 4H_2O + 3O + \left.\begin{matrix}K_2\\ Cr\end{matrix}\right\}(SO_4)''_4.$$

Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des O. Ein Gemenge von Kaliumdichromat und Schwefelsäure findet in den Laboratorien häufig zur Oxydation organischer Substanzen Anwendung. Das Kaliumdichromat dient ferners in der Färberei, zur Darstellung mehrerer Malerfarben und fast aller anderen Chrompräparate.

**Bariumchromat**: $BaCrO_4$, wird durch Fällung eines löslichen Bariumsalzes mit einem der Kaliumsalze als hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten und kommt als gelbe Farbe, zuweilen unter dem Namen gelbes Ultramarin in den Handel.

### 4. Ueberchromsäureanhydrid.

**Ueberchromsäureanhydrid**: $Cr_2O_7$ und **Ueberchromsäure**: $HCrO_4$, sind nicht mit Sicherheit bekannt. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine verdünnte Lösung von Chromsäureanhydrid entsteht eine Verbindung, der man die Zusammensetzung des Ueberchromsäureanhydrids oder der Ueberchromsäure zuschreibt; sie ist blau, in Aether löslich und sehr unbeständig.

### b. Sulfide.

Das Chrom verbindet sich nur schwierig mit dem S.

**Chromisulfid**: $\text{Cr}S_3$, die dem Chromioxyd entsprechende Schweflungsstufe, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf glühendes Chromioxyd oder beim Zusammenschmelzen von Chromioxyd mit Kaliumpentasulfid. Es stellt eine grauschwarze, abfärbende, zum Theil krystallinische Masse dar, die beim Erhitzen an der Luft zu Chromioxyd verglimmt. Die dem Chromsäureanhydrid analoge Schweflungsstufe ist bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt.

### c. Salze.

Die Chromsalze oder Chromosalze sind äusserst unbeständig und gehen sehr leicht in Chromisalze über. Sie sind meistens blau gefärbt.

Die Chromisalze sind schön grün oder violett gefärbt und lassen das Licht mit rother Farbe durch. Dieselben sind nur zum Theil in Wasser löslich. Die wässerigen Lösungen reagiren sauer. Gleich dem Ferri- und Aluminiumhydroxyd zeigt das Chromihydroxyd viel Neigung, basische Salze zu bilden. Einige Chromisalze können in zwei verschieden gefärbten Modificationen, in einer grünen und einer violetten, erhalten werden. Diese beiden Modificationen zeigen auch gegen Reagentien ein etwas abweichendes Verhalten.

**Chromchlorür** oder **Chromochlorid**: $Cr''Cl_2$, stellt man dar, indem man das gleich zu beschreibende unlösliche Chromichlorid in der Glühhitze mit trocknem H behandelt. Es bildet sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure wasserfreies Chromchlorür als eine weisse filzige Masse, welche sich im Wasser unter Wärmeentwicklung ohne Rückstand löst. Die Flüssigkeit ist blau, nimmt aus der Luft rasch O auf und geht in ein Chromioxychlorid von der Formel $\text{Cr}OCl_4$ über.

**Chromichlorid** oder **Chromchlorid**: $CrCl_6$, wird wie das Aluminiumchlorid dargestellt, indem man ein Gemenge von Chromioxyd und Kohle in einer Porzellanröhre glüht, während Chlorgas darüber strömt. Das sich bildende Chromichlorid condensirt sich in dem kälteren Theile der Röhre in Gestalt von schön violetten glänzenden Schüppchen. Wasserhaltig erhält man es durch Auflösen von Chromihydroxyd in Salzsäure. Das wasserfreie Chromichlorid ist in Wasser ganz unlöslich; enthält das Wasser aber nur $\frac{1}{10000}$ Chromchlorür, so löst es sich darin unter Wasseraufnahme. Man erklärt sich diese auffallende Erscheinung durch die Annahme dass das Chromchlorür einem Theil des Chromichlorids Cl entzieht und selbst in wasserhaltiges lösliches Chromichlorid übergeht. Das auf Kosten des reducirten Chromichlorids gebildete Chromchlorür würde dann von Neuem auf eine andere Menge Chromichlorid einwirken und so fort, so dass schliesslich die ganze Masse reducirt und anfangs in Chromchlorür, dann in lösliches wasserhaltiges, Chromchlorid überginge. Die Lösung ist intensiv grün gefärbt und gibt beim vorsichtigen Abdampfen im luftleeren Raum grüne, wasserhaltige Krystalle von der Formel $CrCl_6 . 12$ aq., die beim stärkeren Erhitzen das Krystallwasser verlieren und unter Salzsäurentwicklung in Chromioxychlorid: $CrOCl_4$ übergehen:

$$CrCl_6 + H_2O = CrOCl_4 + 2\ HCl.$$

**Chromisulfat** (Schwefelsaures Chromoxyd): $Cr(SO_4)''_3$. Lässt man bei 100° getrocknetes Chromihydroxyd mehrere Tage in Berührung mit 10 Th. Schwefelsäure, so bildet sich ein violettes Sulfat. Die Lösung desselben gibt beim Abdunsten oder auf Zusatz von Alkohol violette oder grünblaue octaëdrische Krystalle, welche der Formel $Cr(SO_4)''_3 . 18$ aq. entsprechend. Wird die Lösung des violetten Sulfats zum Kochen erhitzt, so färbt sie sich grün und ist in ein Gemenge von Schwefelsäure und basischem Chromisulfat zerfallen; letzteres Salz kann weder durch Verdampfen, noch durch Zusatz von Alkohol und andere, sonst die Krystallisation befördernde Kunstgriffe zum Krystallisiren gebracht werden. Beim längeren Stehen jedoch wird die Lösung wieder violett und setzt dann wieder Krystalle ab. Das wasserfreie Salz wird erhalten, wenn man das wasserhaltige Salz bis zur Entfernung des Krystallwassers erhitzt; es ist in Wasser völlig unlöslich.

Mit den Sulfaten der Alkalien bildet das Chromisulfat die schon mehrmals erwähnten, dem Alaun isomorphen Doppelsalze, die Chromalaune.

Das **Kaliumchromisulfat** oder der **Kaliumchromalaun**: $\left.\begin{matrix}K_2\\ Cr\end{matrix}\right\} (SO_4)''_4 . 24$ aq., entsteht bei der Einwirkung reducirender Substanzen, wie Alkohol, Schwefligsäureanhydrid u. s. w. auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat. Man muss hierbei sorgfältig die Erwärmung der Flüssigkeit vermeiden, da im entgegengesetzten Falle ein grünes, unkrystallisirbares

Doppelsulfat an Stelle des violetten krystallisirbaren Doppelsalzes entstehen würde. Uebrigens geht das grüne Sulfat, längere Zeit sich selbst überlassen, in den violetten krystallisirbaren Chromalaun über (siehe Chromisulfat):

$$\underset{\text{Kaliumdichromat.}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid.}}{3SO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{23H_2O}$$

$$= \underset{\text{Kaliumchromalaun.}}{\left.\begin{matrix}K_2\\ \text{Cr}\end{matrix}\right\} (SO_4)''_4 \,.\, 24\,aq.}$$

Der Chromalaun krystallisirt in tief violetten bis schwarzroth gefärbten Octaëdern und verhält sich, abgesehen von seiner Farbe, in allen übrigen Stücken dem gewöhnlichen Alaun vollkommen analog. In Wasser ist er mit grünlich violetter Farbe löslich. Wird die Lösung bis auf 80$^0$ erhitzt, so wird sie grün, das Doppelsalz ist dann zersetzt und die Lösung enthält basisches Chromisulfat, Kaliumsulfat und Schwefelsäure.

V. Erkennung. Da die Chromsalze oder Chromosalze sehr unbeständig sind und sehr leicht in Chromisalze übergehen, so kommen bei der Nachweisung des Chroms nur die Chromisalze und die Chromate in Betracht. Schwefelwasserstoff wirkt auf die Chromisalze nicht ein, die Chromate werden zu Chromiverbindungen reducirt. Ammoniumsulfid gibt mit Chromisalzen einen graulich-grünen, aus Chromihydroxyd bestehenden Niederschlag; auf Chromate wirkt es wie Schwefelwasserstoff, reducirt sie demnach zu Chromisalzen und fällt darauf Chromihydroxyd. Alkalihydroxyde geben mit Chromisalzen einen graugrünen oder graublauen, im Ueberschuss in der Kälte löslichen, beim Kochen wieder erscheinenden Niederschlag; Chromate werden, wenn sie gelb waren, durch die Alkalien nicht verändert, wenn sie roth waren (Dichromate), aber gelb gefärbt. Ammoniak fällt aus Chromisalzen graulich-grünes Chromihydroxyd, welches nach längerem Stehen mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak mit violetter Farbe sich löst. Auf Chromate wirkt Ammoniak wie die Alkalihydroxyde. Die Chromate lassen sich ausserdem durch die gelbe und rothe Fällung erkennen, welche sie in Blei- und Silbersalzlösung erzeugen. (Vgl. S. 352). — Alle Chromverbindungen geben beim Glühen mit einem Gemenge von Kaliumcarbonat und Nitrat gelbes, lösliches Kaliumchromat. Sie färben beim Schmelzen die Glasflüsse grün, die Färbung bleibt in der inneren und äusseren Flamme dieselbe (Unterschied von Kupfer).

VI. Entdeckung. Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

## Uran. U.

A. G. = 120; V. G. = 18,4.

Das Uran ist ein seltenes Element, welches sich in der Natur nur oxydirt und zwar vorzugsweise als unreines Oxyduloxyd (Uranpecherz) findet. Es wird durch Zersetzung der Chlorverbindung mittelst Natrium dargestellt und ist ein grauweisses hartes, etwas hämmerbares Metall, das an der Luft

bald gelb anläuft und bei Rothglühhitze sich mit einem schwarzen Oxyd überzieht. Gegen O und Säuren verhält es sich beiläufig wie Eisen.

**Uranoxydul**: $U''O$ und **Uranhydroxydul**: $U''(OH)_2$. Das Uranoxydul wird beim Glühen des Oxyduloxydes im Wasserstoffgas erhalten. Es ist ein braunes metallglänzendes Pulver, das früher für das Uranmetall gehalten wurde. Es wird in der Porzellanmalerei zur Erzeugung einer schönen schwarzen Farbe benutzt; es wird zu diesem Zwecke das Oxyd auf das Geschirr aufgetragen, das sich in der Glühhitze zu Oxydul reducirt.

Das Uranhydroxydul oder Uranohydroxyd, durch Zerlegung des Uranchlorürs mit Alkalien erhalten, bildet rothbraune, gallertartige Flocken, welche sich an der Luft rasch höher oxydiren. Es löst sich in Säuren leicht auf und gibt damit die meist grün oder grünweiss gefärbten Uransalze oder Uranosalze. Dieselben gehen durch Oxydation leicht in Uranisalze über und sind desshalb kräftige Reductionsmittel.

**Uranioxyd**: $\text{Ʉ}O_3$ und **Uranihydroxyd**: $\text{Ʉ}(OH)_6$. Das Uranioxyd oder Uranoxyd wird durch schwaches Erhitzen des Uranihydroxydes oder Uraninitrats als rothes Pulver erhalten; bei stärkerem Glühen verwandelt es sich in Oxyduloxyd. Das Uranioxyd färbt Glasflüsse schön grüngelb und wird desshalb in der Glasfabrikation zum Färben des Glases angewendet.

Das Uranihydroxyd oder Uranhydroxyd findet sich als Uranocker. Das durch Fällung der Uranisalze mittelst Alkalien dargestellte Hydroxyd ist stets alkalihaltig, da das Uranihydroxyd gleich den Hydroxyden des Chroms, Eisens und Aluminiums schwachsaure Eigenschaften besitzt. Rein erhält man es als gelben Körper, wenn man eine mit Alkohol vermischte Lösung von Uraninitrat erhitzt. Das Uranihydroxyd löst sich leicht in Säuren unter Bildung von eigenthümlich gelbgrün gefärbten Uranisalzen und in Lösungen von Alkalien unter Bildung von Uranaten, in welchen das zweite Anhydrid des Uranihydroxyds als Säure auftritt. Die Uranisalze sind meistens in Wasser löslich, reagiren sauer und können krystallisirt erhalten werden. Doch beobachtet man, dass gerade die deutlich krystallisirt auftretenden Verbindungen nicht normale, sondern basische Salze sind. So entspricht das in schönen citrongelben rhombischen Prismen krystallisirte **Uraninitrat** der Formel $\text{Ʉ}\begin{cases}(OH)'_4\\(NO_3)'_2\end{cases}.4\,aq.$ und das **Uranisulfat** bildet kleine, sehr leicht lösliche, citrongelbe Krystalle von der Zusammensetzung: $\text{Ʉ}\begin{cases}(OH)'_4\\SO_4\end{cases}.\,aq.$ Aehnliche Verbindungsweisen kann man bei allen Uranisalzen wahrnehmen, und erhält man auch normale Salze, so haben sie doch stets das Streben, sich in basische zu verwandeln.

**Uranoxyduloxyd**: $Ur_3O_4$, findet sich als Pechblende oder Uranpecherz in derben, schwarzen Massen und liefert das Material zur Darstellung der übrigen Uranverbindungen. Künstlich wird es durch Erhitzen des Metalls oder Oxyduls an der Luft oder beim Glühen des Oxyds für sich als dunkelgrünes Pulver erhalten. Es gibt mit Salpetersäure eine gelbe Lösung von Uraninitrat.

**Uransulfür** oder **Uranosulfid**: $U''S$, kann rein nur durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile dargestellt werden.

**Uranchlorür** oder **Uranochlorid**: $U''Cl_2$, wird durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Uranioxyd mit Kohle in einem Chlorgasstrome erhalten. Es stellt glänzende dunkelgrüne, sublimirbare reguläre Octaëder dar, die an feuchter Luft zerfliessen und sich in Wasser mit grüner Farbe lösen.

**Uranioxychlorid**: $\text{Ʉ}O_2Cl_2$, wird durch Glühen des Uranoxyduls im Chlorstrom erhalten und ist eine gelbe, leicht schmelzbare Masse, die in Wasser leicht löslich ist.

Die Verbindungen des Urans ertheilen den Glasflüssen beim Schmelzen in der Oxydationsflamme eine gelbe und in der Reductionsflamme eine grüne Färbung; erstere wird beim Erkalten gelbgrün, während die andere noch reiner grün wird.

Das Uran wurde 1789 von Klaproth als eigenthümliches Metall erkannt, im metallischen Zustande wurde es aber erst 1841 von Peligot dargestellt.

## §. 53. Kobaltgruppe.

### Vierwerthige Metalle.

Die Metalle dieser Gruppe stimmen in ihren Eigenschaften mit den Metallen der Eisengruppe überein. Aber während die Metalle der Eisengruppe Säuren bilden, ist dies bei den Metallen dieser Gruppe nicht der Fall; ferner bilden sie zwar noch diatome Verbindungen, jedoch treten dieselben sehr gegen die monatomen zurück, wodurch sie sich mehr der Magnesium- und Zinkgruppe nähern.

### **Kobalt. Cobaltum. Co.** **Nickel. Ni.**

A. G. = 59; V. G. = 8,5. A. G. = 59 (58?); V. G. = 8,8.

I. Vorkommen. Kobalt und Nickel kommen in der Natur stets zusammen (zugleich mit Eisen) ziemlich spärlich vor; sie finden sich gediegen in kleinen Mengen in allem Meteoreisen, sonst nur vererzt, namentlich an Arsen u. S gebunden. Nickelhaltige Kobalterze sind: Kobaltkies $CoS_3$, Speiskobalt $CoAs_2$, Kobaltglanz CoAsS, Kobaltblüthe $Co''_3(AsO_4)_2$. Kobalthaltige Nickelerze sind: Haarkies Ni''S, Kupfernickel oder Rothnickelerz NiAs, Arsennickel oder Weissnickelerz $NiAs_2$, Nickelglanz NiAsS und Nickelblüthe $Ni''_3(AsO_4)_2$.

II. Gewinnung. Die Gewinnung der beiden Metalle aus ihren Erzen ist je nach der Natur derselben verschieden. Gewöhnlich nimmt man Speiskobalt, Kobaltglanz oder Kupfernickel. Dieselben enthalten ausser den oben angegebenen Bestandtheilen gewöhnlich noch Eisen, Kupfer, Zinn, Antimon, Blei, Zink, Wismuth erstere als Sulfide und Arsenide, letzteres gediegen. Die Erze werden durch Rösten in Flammenöfen zunächst möglichst vollständig von S und As befreit. Das Röstprodukt, welches die vorhandenen Metalle theils oxydirt, theils als Arsenate und Sulfate enthält, wird hierauf mit Schwefelsäure zu einem Brei angemacht und in nicht zu starker Hitze calcinirt, wobei einige Sulfate sich zerlegen, während Kobalt- und Nickelsulfat keine Veränderung erleiden. Bei der nun folgenden Behandlung mit Wasser bleibt dann namentlich ein grösserer Antheil von Ferrioxyd unlöslich zurück. Die freie Schwefelsäure bedingt jedoch die Aufnahme von Arsenaten. Die Arsensäure wird zuweilen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Arsensulfid beseitigt. Häufig reicht es aus, durch Natriumcarbonat einen Theil der freien Säure abzustumpfen und so Ferriarsenat aus der Flüssigkeit herauszufällen. Wird dieses abfiltrirt, so erzeugt ein weiterer Zusatz von Natriumcarbonat eine Fällung von Kobaltcarbonat und Nickelcarbonat. Um die beiden Metalle von einander zu trennen, löst man den Niederschlag in Salzsäure und versetzt die Flüssigkeit mit Chlorkalk. Dieser verwandelt das Kobalt in unlösliches Kobalthydroxyd, welches man abfiltrirt,

hierauf glüht und als Kobaltoxyduloxyd in den Handel bringt oder mittelst C oder H zu Metall reducirt. Das in der Lösung zurückgebliebene Nickel lässt sich durch Kalkmilch ausfällen und daraus ebenfalls das Metall durch Reduction mit C oder H leicht gewinnen. Die Reduction mit Kohle wird in der Weise ausgeführt, dass man das erhaltene Kobaltoxyduloxyd oder Nickeloxydul mit etwas Mehl zu einem festen Teig knetet, diesen in kleine Würfel formt, welche man getrocknet zwischen Kohlenpulver in grossen Tiegeln heftig glüht. Die Metalle kommen dann als Würfelkobalt oder Würfelnickel in den Handel. Die so gewonnenen Metalle enthalten oft bis 20 Proc. Verunreinigungen. Reiner erhält man sie durch Glühen der Oxalate:

$$\underset{\text{Kobaltoxalat.}}{Co''C_2O_4} = \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{2CO_2} + \underset{\text{Kobalt.}}{Co}$$

III. Eigenschaften. Das Kobalt ist röthlichweiss, stark glänzend, politurfähig, hart, sehr ductil und gleichzeitig fester als Eisen. Es ist ebenso stark magnetisch und beinahe ebensowenig schmelzbar als das Eisen. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter oxydirt es sich, jedoch weniger schnell als Eisen. Es löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure sehr langsam unter Entwicklung von H, rasch in Salpetersäure. Das Metall wird weder für sich noch in Legirungen benutzt.

Das Nickel ist weiss mit einem Stich in's Gelbliche, stark glänzend, politurfähig, hart, zähe und dehnbar. Es ist beinahe ebenso magnetisch, wie das Eisen, fast so strengflüssig wie Schmiedeeisen, kann aber mit dem C eine Verbindung eingehen, die das reine Metall an Schmelzbarkeit übertrifft und dem Gusseisen entspricht. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es selbst in feuchter Luft blank, gegen Säuren verhält es sich wie Kobalt. Das Nickel wird zu Achsen und anderen Maschinentheilen, hauptsächlich aber zur Herstellung einiger wichtiger Legirungen benutzt.

IV. Verbindungen.

### a. Oxyde.

Man kennt folgende Oxyde des Kobalts und Nickels:

| | |
|---|---|
| $Co''O$ Kobaltoxydul; | $Ni''O$ Nickeloxydul; |
| $\text{Ꞓo}O_3$ Cobaltioxyd; | $\text{Ni̶}O_3$ Nickelioxyd. |
| $Co_3O_4$ Kobaltoxyduloxyd. | |

**Kobaltoxydul**: $Co''O$ und **Kobalthydroxydul**: $Co''(OH)_2$. Das Kobaltoxydul wird durch gelindes Glühen des Hydroxyduls oder Carbonats bei abgehaltener Luft erhalten. Es ist ein olivengrünes Pulver, welches durch H oder C in der Hitze leicht zu Metall reducirt wird. Es färbt Glasflüsse schön blau.

Das Kobalthydroxydul entsteht bei der Zersetzung löslicher Kobaltsalze mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, wobei zunächst immer ein blaues basisches Salz auftritt, das beim Kochen in das rosenrothe Hydroxydul übergeht. In Ammoniak ist dieses

unlöslich, in Ammoniumsalzen löst es sich mit brauner Farbe. Das Kobalthydroxydul ist eine starke Salzbase.

**Cobaltioxyd**: $\text{Co}O_3$ und **Cobaltihydroxyd**: $\text{Co}(OH)_6$. Das Cobaltioxyd oder Kobaltoxyd entsteht bei gelindem Glühen des Kobaltnitrats und bildet ein braunschwarzes Pulver. Es wird von Salzsäure unter Entwicklung von Cl, von Schwefel- und Salpetersäure unter Entwicklung von O aufgelöst.

Das Cobaltihydroxyd bildet sich, wenn man zu im Wasser suspendirtem Kobalthydroxydul Chlorgas leitet oder die Lösung eines Kobaltsalzes mit Chlorkalk versetzt. Es stellt eine braunschwarze, beim Trocknen zusammenbackende Masse dar, die beim Erhitzen Wasser und O abgibt und Oxyduloxyd hinterlässt. Das Cobaltihydroxyd ist eine sehr schwache Salzbase, die nur in der Kälte sich mit einigen Säuren, besonders mit Essigsäure, zu Salzen verbindet.

**Kobaltoxyduloxyd** oder **Kobalttetroxyd**: $Co_3O_4$, wird beim schwachen Glühen des Kobalts oder seiner Oxyde an der Luft als schwarzes Pulver erhalten. Durch Erhitzen des Chlorids mit Salmiak erhält man es in grauen, sehr harten, in Säuren kaum auflöslichen Octaëdern. Das aus den Kobalterzen durch Rösten gewonnene unreine Kobaltoxyduloxyd führt den Namen Zaffer. Es ertheilt wie das Oxydul den Glasflüssen eine blaue Farbe und wird wie dieses in der Glas- und Porzellanmalerei angewendet.

**Nickeloxydul**: $Ni''O$ und **Nickelhydroxydul**: $Ni''(OH)_2$. Das Nickeloxydul wird beim Glühen des Hydroxyduls oder Carbonats unter Abschluss der Luft als ein grünlich-graues Pulver erhalten.

Das Nickelhydroxydul wird durch Fällung eines Nickelsalzes mit Alkalien dargestellt und bildet ein apfelgrünes, in wässrigem Ammoniak mit blauer Farbe lösliches Pulver. Es ist eine schwächere Salzbase als Kobalthydroxydul.

**Nickelioxyd**: $\text{Ni}O_3$ und **Nickelihydroxyd**: $\text{Ni}(OH)_6$, werden wie die entsprechenden Kobaltverbindungen dargestellt und gleichen diesen sehr, nur bildet das Nickelihydroxyd mit Säuren keine Salze und verhält sich mithin ganz wie ein Superhydroxyd.

### b. Sulfide und Arsenide.

**Kobaltsulfür**: $Co''S$, entseht in ähnlicher Weise wie das Eisensulfür, mit welchem es auch die meisten Eigenschaften theilt. Es ist jedoch in verdünnten Säuren schwer löslich.

**Cobaltisulfid** oder **Kobaltsulfid**: $\text{Co}S_3$, findet sich als Kobaltkies in zinnweissen bis stahlgrauen regulären Octaëdern. Künstlich erhält man es durch Hinüberleiten von Schwefelwasserstoff über gelinde erwärmtes Kobaltoxyd als dunkelgraues Pulver.

**Kobaltglanz**: CoAsS, kommt in röthlich-silberweisen, regulären Krystallen vor.

**Speiskobalt**: $CoAs_2$ und **Arsenkobaltkies** oder **Tesseralkies**: $\text{Co}As_6$. Beide finden sich im Mineralreiche in regulären, metal-

lisch glänzenden, zinnweissen Krystallen. Sie zerfallen beim Erhitzen in Arsen und arsenärmere Verbindungen.

**Nickelsulfür:** $Ni''S$, findet sich natürlich als Haarkies in messinggelben haarförmigen hexagonalen Prismen. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile als graugelbe, metallglänzende Masse oder durch Fällung löslicher Nickelsalze mit Ammoniumsulfid als schwarzes, in verdünnten Säuren sehr wenig lösliches Pulver.

**Nickelglanz:** $NiAsS$, die dem Kobaltglanz entsprechende Verbindung, kommt in zinnweissen bis bleigrauen regulären Krystallen vor.

**Kupfernickel** oder **Rothnickelerz:** $NiAs$, ist ein in kupferrothen, spröden rhombischen Krystallen auftretendes Mineral.

**Arsennickel** oder **Weissnickelerz:** $NiAs_2$, kommt in zinnweissen, spröden, regulären Krystallen vor.

### c. Salze.

Die Kobaltsalze oder Cobaltosalze sind, wenn sie Krystallwasser enthalten oder sich in Lösung befinden, rosen- bis braunroth, wasserfrei aber meistens blau gefärbt. Sie sind nur zum Theil in Wasser löslich, die normalen röthen Lakmus schwach. Sie werden weder an der Luft, noch durch Erhitzen mit Salpetersäure höher oxydirt.

Die diatomen Kobaltsalze oder Cobaltisalze sind sehr unbeständig und gehen in der Wärme unter Entwicklung von O in Cobaltosalze über.

Die Nickelsalze erscheinen, wenn sie Krystallwasser enthalten oder sich in Lösung befinden, smaragd- oder apfelgrün; im wasserfreien Zustande dagegen sind sie meistens gelb. Die in Wasser löslichen normalen Salze röthen Lackmus, schmecken herbe metallisch und wirken brechenerregend.

Diatome Nickelsalze sind nicht bekannt.

**Kobaltchlorür:** $Co''Cl_2$, erhält man wasserfrei durch Erhitzen von Kobalt in Chlorgas oder Abdampfen des wasserhaltigen bis zur Trockne, das wasserhaltige durch Auflösen des Kobalts oder seiner Oxyde in Salzsäure. Das wasserfreie Salz ist eine blaue, lockere, sublimirbare Masse, die an der Luft Wasser anzieht und sich dabei roth färbt. Es ist dann in Wasser leicht löslich, während das blaue Kobaltchlorür damit nur langsam eine rothe Lösung giebt. Aus der Lösung scheiden sich beim Verdampfen rothe monokline Krystalle ab, die 6 Mol. Wasser enthalten. Die rothe Lösung wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure oder Alkohol blau, wahrscheinlich weil die Lösung nun wasserfreies Salz enthält. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim Erwärmen blau, indem das Salz entwässert wird. In gewöhnlicher Temperatur nimmt es das Wasser wieder auf und die blaue Färbung verschwindet, welcher Eigenschaft

wegen man eine verdünnte Lösung von Kobaltchlorür als sympathetische Tinte benutzt.

**Nickelchlorür**: $Ni''Cl_2$, wird wie Kobaltchlorür erhalten. Es sublimirt in gelben glänzenden Krystallschuppen. Mit Wasser gibt es eine grüne Lösung, welche beim Verdampfen grüne monokline, mit dem Kobaltchlorür isomorphe Krystalle von der Formel $Ni''Cl_2 \,.\, 6aq.$ liefert.

**Kobaltsulfat** (Schwefelsaures Kobaltoxydul): $Co''SO_4$, wird durch Auflösen von Kobalt oder von Kobaltoxydul in Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt aus wässriger Lösung in braunrothen monoklinen, in Wasser leicht löslichen Prismen mit 7 Mol. Krystallwasser. Gleich dem Eisensulfat und den übrigen isomorphen Salzen bildet es mit den Sulfaten der Alkalien Doppelsalze.

**Nickelsulfat** (Schwefelsaures Nickeloxydul): $Ni''SO_4$, wird durch Auflösen des Carbonats oder des käuflichen Würfelnickels in Schwefelsäure unter Zuatz von Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt unter 15° mit 7 Mol. Krystallwasser in grünen rhombischen, aus warmen Lösungen mit 6 Mol. Krystallwasser in quadratischen Krystallen. Das Salz ist mit den entsprechenden Salzen des Magnesiums, Eisens etc. isomorph und bildet wie diese mit den Sulfaten der Alkalien Doppelsalze.

**Kobaltnitrat** (Salpetersaures Kobaltoxydul): $Co''(NO_3)_2$, wird durch Auflösen von Kobalt in verdünnter Salpetersäure erhalten. Es scheidet sich beim Abdampfen dieser Lösung in karmoisinrothen zerfliesslichen Prismen des monoklinen Systems ab, welche 6 Mol. Wasser enthalten. Die Lösung dieses Salzes wird als Löthrohrreagens benutzt und dient, wie die Lösung des Kobaltchlorürs, als sympathetische Tinte.

Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltlösung scheidet sich auf Zusatz von Kaliumnitrit alles Kobalt als gelbes krystallinisches Doppelsalz von der Zusammensetzung $Co(NO_2)_8 + 6KNO_2$ mit wechselndem Wassergehalt ab.

**Nickelnitrat** (Salpetersaures Nickeloxydul): $Ni''(NO_3)'_2$, wird wie das Kobaltnitrat erhalten, und bildet mit 6 Mol. Wasser smaragdgrüne zerfliessliche rhombische Prismen.

**Kobaltsilicat** macht einen Bestandtheil der blauen Kobaltgläser aus. Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmässig bereitetes blaues Kobaltglas, welches sich von den gewöhnlichen Gläsern durch die Abwesenheit von Calcium unterscheidet. Sie wird erhalten, indem man das durch Rösten der Kobalterze erhaltene Kobaltoxyduloxyd (Zaffer) mit Quarzsand und Potasche zusammenschmilzt. Während des Schmelzens geht das Kobalt vollständig in das Glas als Kalium-Kobaltsilicat über, während sich das in dem unreinen Oxyd stets enthaltene Arsen mit dem vorhandenen Nickel zu einer schmelzbaren Verbindung vereinigt, welche sich unter dem schmelzenden Glase ansammelt und den Namen Kobalt- oder Nickelspeise führt. Man benutzt sie als ein werthvolles Material zur Darstellung von

Nickel. Das geschmolzene blaue Glas wird, um es rissig und spröde zu machen, in kaltes Wasser gegossen und dann nach dem Erkalten gepocht und geschlämmt. Die Schmalte wurde früher häufiger als jetzt zum Bläuen der Wäsche, zum Färben des Papiers, sowie als Anstrichfarbe benutzt, ist aber jetzt durch das Ultramarin fast ganz verdrängt worden.

**Kobaltaluminat:** $\left.\begin{matrix}Co''\\Al\end{matrix}\right\} O_4$, auch Kobaltultramarin oder Thenard's Blau genannt, wird durch Fällung einer mit Alaunlösung vermischten Kobaltsalzlösung mit Natriumcarbonat und Glühen des ausgewaschenen Niederschlags als schön blaue, zuweilen als Farbmaterial benutzte Masse erhalten (vgl. S. 315).

Es ist den Kobaltfarben eigenthümlich, dass sie ihr schönes Ansehen nur bei Tageslicht zeigen, bei Kerzenlicht aber schmutzig violett erscheinen.

**Kobaltammoniumverbindungen.** Eigenthümlich ist das Verhalten des Ammoniaks zu den Kobaltsalzen. Werden Kobaltsalze in Ammoniakflüssigkeit gelöst oder Lösungen von Kobaltsalzen mit überschüssigem Ammoniak versetzt und diese Lösungen der Luft ausgesetzt, so absorbiren sie unter Aenderung der Farbe O und bilden eigenthümliche, verschieden gefärbte Verbindungen salzartiger Natur, wobei der alkalische Geschmack und Geruch verschwindet. Je nach den Verhältnissen entstehen verschiedene Verbindungen, die man Roseo-, Fusco-, Purpureo-, Luteo- und Xanthokobaltsalze, oder auch wohl Kobaltiaksalze genannt hat. Dieselben sind jedenfalls Ammoniumsalze, in denen H theilweise durch Kobalt ersetzt ist, über deren Constitution man aber noch keine sichere Kenntniss hat.

V. Erkennung. Schwefelwasserstoff fällt die Kobaltsalze und Nickelsalze nicht. Ammoniumsulfid fällt aus den Lösungen beider schwarze in verdünnter Salzsäure wenig lösliche Sulfide. Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen in den Lösungen der Kobaltsalze einen blauen Niederschlag von basischem Salz, in den Lösungen der Nickelsalze einen apfelgrünen Niederschlag von Nickelhydroxydul. Ammoniak bewirkt eine ähnliche Reaction; doch ist die Fällung unvollständig und findet bei Säureüberschuss oder in Gegenwart eines Ammoniumsalzes gar nicht statt. Kaliumnitrit fällt aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung nur das Kobalt als gelben Niederschlag (s. S. 261). Kaliumcyanid ruft in den Lösungen beider Metalle Niederschläge hervor, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösen. Aus dieser Lösung wird nach dem Erwärmen durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nur das Nickel als Cyanür gefällt. — Vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz oder Borax geschmolzen geben die Kobaltverbindungen eine blaue, die Nickelverbindungen eine in der Hitze dunkelrothe, nach dem Erkalten blassgrüne Perle.

VI. Entdeckung. Das Kobalt wurde 1733 von Brandt, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Die Kobalterze und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt. Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt entdeckt, aber erst Bergmann untersuchte es 1775 näher.

## § 54. Zinkgruppe.

(Zweiwerthige Metalle).

Die zu dieser Gruppe gehörigen Metalle verflüchtigen sich bei höherer Temperatur leicht und verbrennen, an der Luft erhitzt, mit Flamme. Sie zersetzen Wasser bei höherer Temperatur, werden von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung leicht aufgelöst und bilden nur ein Oxyd, welches einen basischen Charakter besitzt.

### Zink. Zn.

A. G. = 65; V. G. = 7,1.

I. Vorkommen. Das Zink kommt gediegen in der Natur nicht vor, aber ziemlich reichlich als Zinkblende $ZnS$, Zinkspath oder edler Galmei $ZnCO_3$ und Kieselgalmei oder Kieselzinkerz $Zn_2SiO_4$.

II. Gewinnung. Das meiste Zink wird aus Galmei gewonnen. Man glüht denselben zuerst, wodurch er Kohlensäureanhydrid verliert und in Zinkoxyd verwandelt wird, worauf man ihn mit Kohle vermischt in thönernen Muffeln oder Cylindern zum Weissglühen erhitzt. Die Kohle reducirt das Zinkoxyd, das Metall verflüchtigt sich und wird in passend eingerichteten Vorlagen condensirt.

Um das Zink aus der Blende zu gewinnen, wird dieselbe geröstet. Hierbei geht ein grosser Theil des S als Schwefligsäureanhydrid weg, während ein Gemenge von Zinkoxyd und Zinksulfat zurückbleibt, welches alsdann wie der geglühte Galmei mit C reducirt wird.

Die Reduction der Erze wird nach dem schlesischen Verfahren in Muffeln, Fig. 84, vorgenommen, die mit einem knieförmigen Rohre b c d und bei a mit einer während der Destillation verschlossenen Oeffnung versehen sind. Durch a geschieht die Beschickung und werden die Rückstände entfernt. Die

Fig. 84.

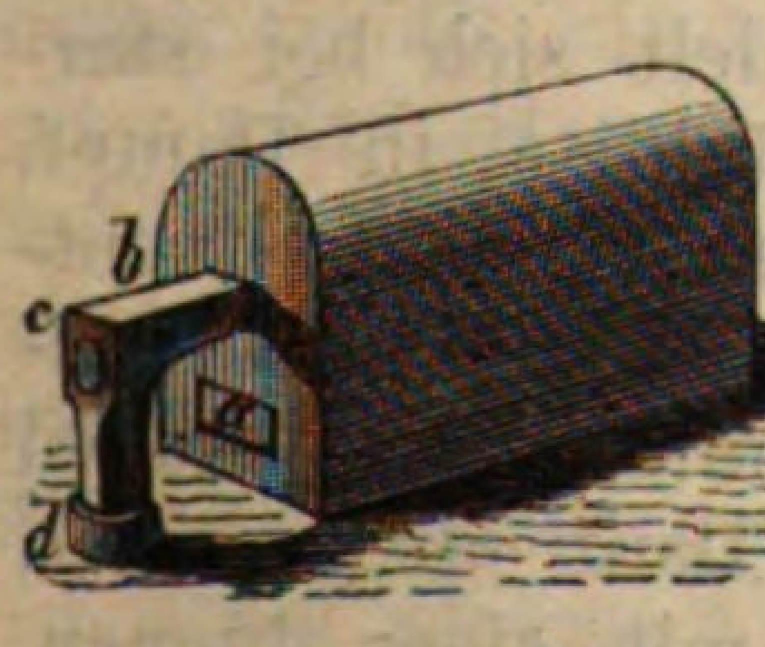
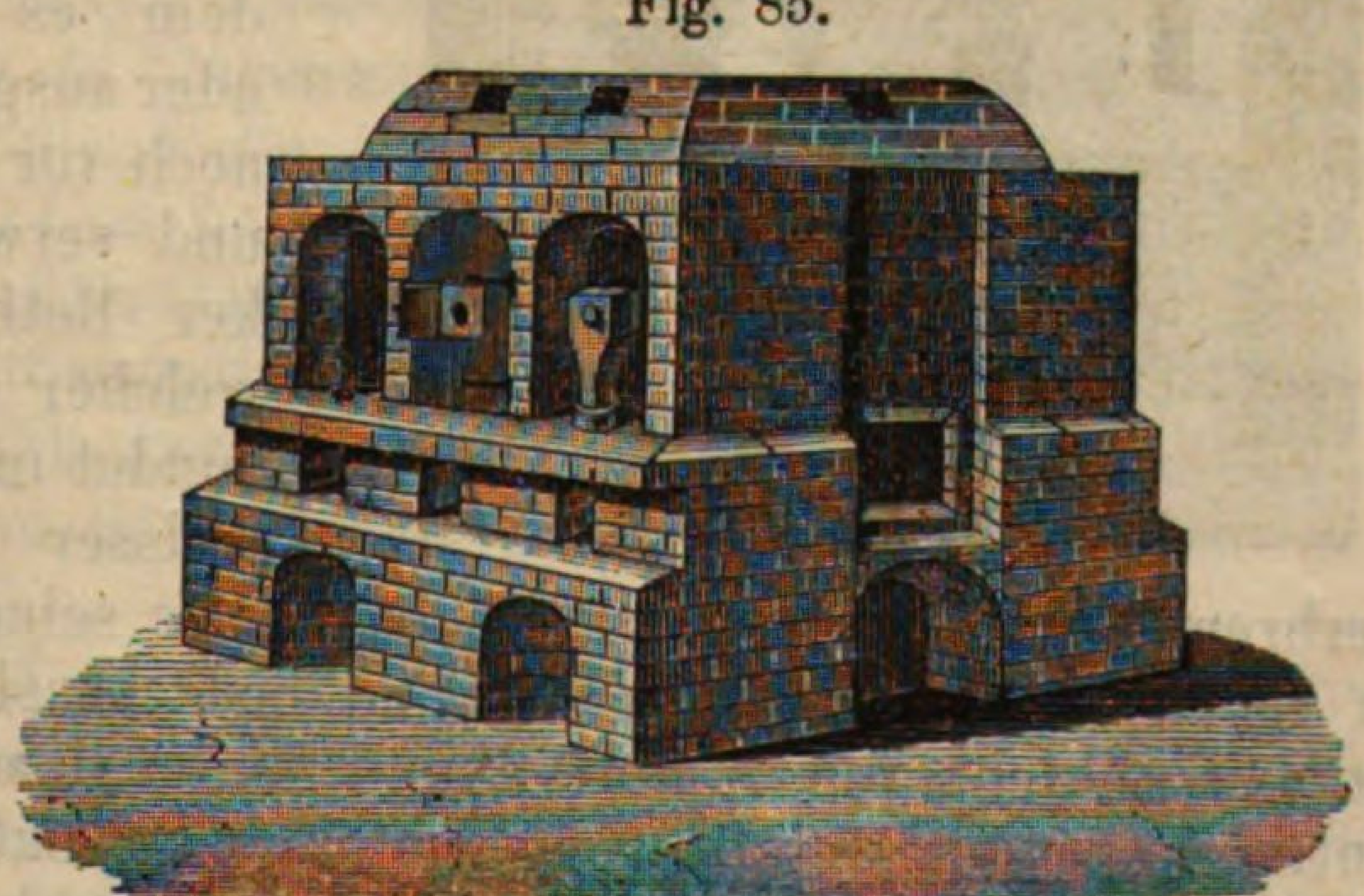



Fig. 85.

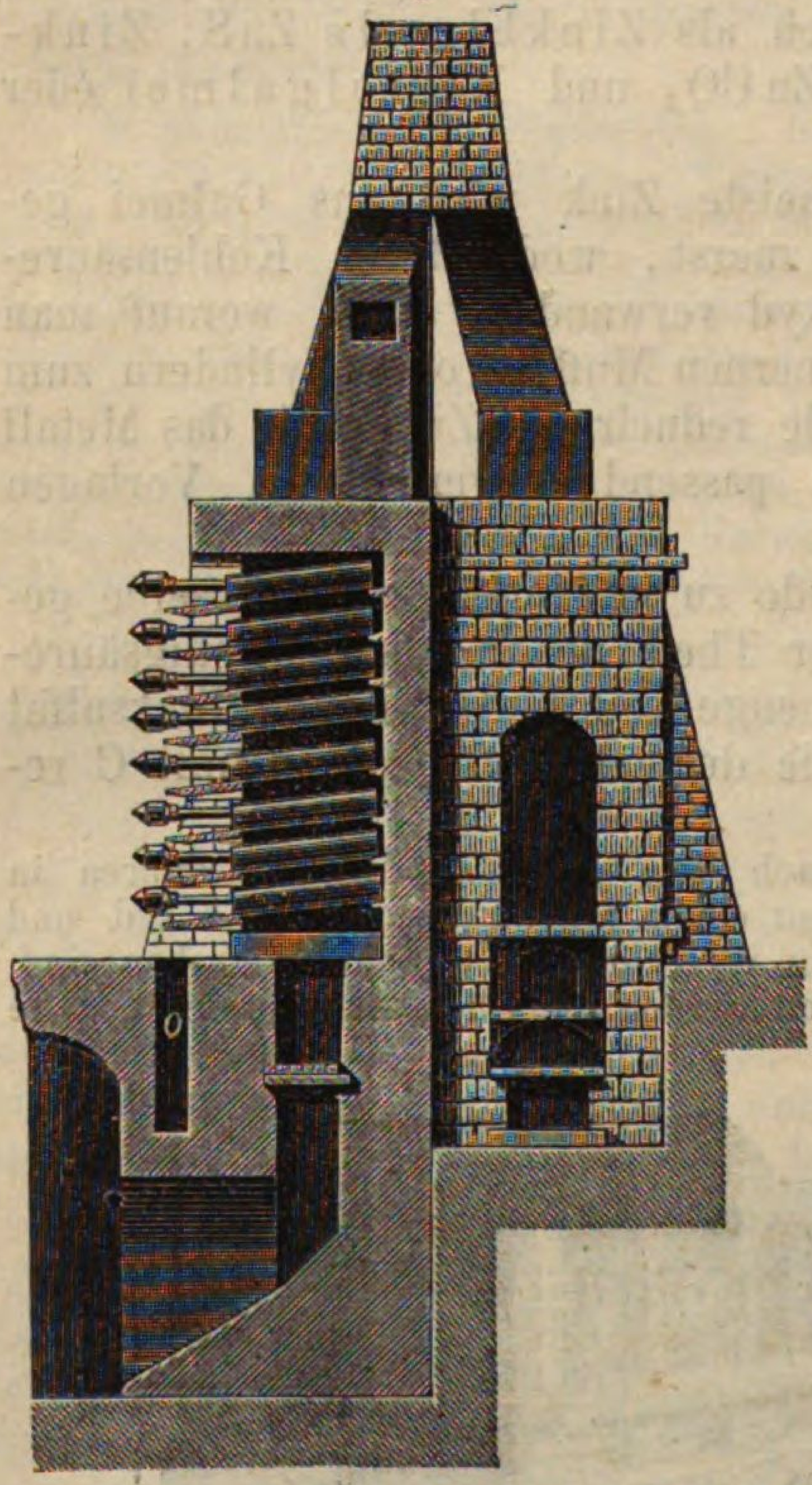


Muffeln liegen zu 20 in einem Ofen, Fig. 85, so dass nur das Rohr a b c herausragt. Durch dasselbe entweichen die Zinkdämpfe und verdichten sich zu flüssigem Zink, welches in ein untergesetztes Gefäss tropft und Tropfzink

genannt wird. Dieses wird wieder geschmolzen und in Formen zu Platten gegossen. Nach der belgischen Methode wird das Gemenge in schräg liegenden Röhren, Fig. 86, geglüht, deren konischer Vorstoss mit Kapseln von Eisenblech geschlossen ist. In diesen sammelt sich das flüssige Metall an und wird von Zeit zu Zeit abgelassen.

Das käufliche Zink, namentlich dasjenige, welches nicht Blechform hat, ist immer unrein, es enthält ohne Ausnahme C, daneben meistens noch S und Arsen; ferner häufig Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Antimon, Kupfer und andere Metalle. Man kann das Zink reinigen, nach einem Verfahren, welches darauf beruht, dass Arsen und alle die verunreinigenden Metalle sich leichter mit dem S verbinden, als das Zink. Man schmilzt demnach eine Partie Zink in einem Thontiegel und trägt dann S nebst etwas Fett ein, die man beide mit dem Zink durcheinander rührt. Das Fett verhindert die Oxydation des Zinks und gibt durch seine Verkohlung reichlich Gase, welche die Sulfidtheile an die Oberfläche reissen. Wird nun in Wasser gegossen, so kann man das in kleinen Stücken erstarrte Zink leicht von den schlackigen und verkohlten Theilen trennen.

Fig. 86.



Chemisch reines Zink ist nur durch Reduction von reinem Zinkoxyd mit C in höherer Temperatur zu erhalten.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Zink ist bläulichweiss, stark metallglänzend und hat ein grossblättrig-krystallinisches Gefüge. Es krystallisirt im hexagonalen Systeme. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, aber gegen 130° erhitzt wird es geschmeidig und lässt sich hämmern und walzen, über 200° wird es wieder spröde und lässt sich in einem Mörser zu Pulver zerstossen. Sein V. G. schwankt zwischen 6,9 und 7,2, je nachdem es einfach geschmolzen oder ausgewalzt ist. Es schmilzt noch vor dem Glühen bei 360° und verwandelt sich bei starker Rothglühhitze in Dampf, welcher sich an der Luft entzündet und mit heller, bläulichweisser Flamme zu Zinkoxyd verbrennt. In trockner Luft behält Zink seinen Glanz längere Zeit, in feuchter Luft läuft es an und bedeckt sich mit einer dünnen, grauen Schicht von Zinkoxyd und Zinkcarbonat, welche das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Reines Wasser, welches auch kein Kohlensäureanhydrid enthält, greift das Zink nicht an, dagegen löst es sich leicht in verdünnten Säuren. Auch in heisser Kalium- und Natriumlauge löst es sich

unter Entwicklung von H und Bildung alkalischer Zinkverbindungen (Zinkate) auf. Das Zink fällt die meisten Metalle aus ihren Lösungen, so namentlich Blei, Quecksilber, Zinn, Antimon, Kupfer, Silber.

Das Zink findet eine ausgedehnte Anwendung. Es dient zum Guss verschiedener Gegenstände, sowie zur Herstellung mehrerer wichtigen Legirungen, wie Messing, Bronze und Neusilber (s. Kupfer). Durch Eintauchen von Eisenblech oder Eisendraht in flüssiges Zink versieht man dieselben mit einem Ueberzug des letzteren Metalls, welcher das Eisen vor der Oxydation schützt (galvanisirtes Eisen). Als Blech wird das Zink zur Dachdeckung und zur Herstellung der verschiedenartigsten Gefässe verwendet. Man darf aber diese Gefässe niemals zum Aufbewahren von Nahrungsmitteln benutzen, weil das Zink an der Luft und in Berührung mit selbst schwachen Säuren sich leicht oxydirt und giftige Salze liefert. Ferner wird es zur Darstellung von H und für viele andere Zwecke verwendet.

IV. Verbindungen.

**Zinkoxyd**: $ZnO$ und **Zinkhydroxyd**: $Zn(OH)_2$. Das Zinkoxyd findet sich als Rothzinkerz. Es wird im Grossen durch directe Verbrennung des Metalls dargestellt. Man erhitzt zu diesem Behufe das Zink in feuerfesten irdenen Retorten, bis es Dämpfe ausstösst, die man entzündet und durch einen Luftstrom in eine Reihe von Kammern leitet, in welchen sich das Zinkoxyd absetzt. Man kann das Zinkoxyd auch durch Erhitzen des Zinkhydroxydes oder durch Glühen des Carbonats oder Nitrats darstellen. Es bildet ein weisses, lockeres Pulver, welches sich beim Erhitzen gelb färbt, beim Erkalten wieder weiss wird (behält es eine gelbliche Farbe, so ist es nicht rein, gewöhnlich eisenhaltig), unschmelzbar und sehr feuerbeständig ist. Mit Wasser verbindet es sich nicht direct.

Das Zinkhydroxyd entsteht als weisser, lockerer Niederschlag, wenn man die Lösung eines Zinksalzes mit nicht überschüssigem Kaliumhydroxyd versetzt. Es ist eine ziemlich starke Basis, doch spielt es in Gegenwart der Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle die Rolle einer Säure. In letzterem Falle bildet es die zinksauren Salze oder Zinkate, z. B.:

$$\underset{\text{Zinkhydroxyd.}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd.}}{2NaOH} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Natriumzinkat.}}{Na_2ZnO_2}$$

Zinkoxyd und Zinkhydroxyd sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten Säuren und auch in den Lösungen der ätzenden Alkalien.

Das Zinkoxyd wird unter dem Namen Zinkblumen (Flores Zinci) in der Medicin angewandt. Auch benutzt man es jetzt häufig unter dem Namen Zinkweiss als Ersatz für das Bleiweiss. Es empfiehlt sich dafür durch seine Eigenschaft, durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt zu werden.

**Zinksulfid**: $ZnS$ kommt in der Natur als Zinkblende in

regulären Octaëdern krystallisirt vor. Das Zink verbindet sich direct nur schwierig mit dem S; am besten erhält man das Zinksulfid durch Reduction des Zinksulfats mittelst Kohle. Es ist ein gelblich weisser Körper, schmilzt nur bei sehr hoher Temperatur und ist in der Weissglühhitze nicht flüchtig. Es löst sich in den meisten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Durch Fällen eines Zinksalzes durch ein lösliches Sulfid erhält man es als weissen Niederschlag, der beim Trocknen gelblich wird.

## Salze.

Die Zinksalze sind zum Theil in Wasser löslich. Die löslichen reagiren sauer, schmecken unangenehm metallisch und wirken brechenerregend. In grösserer Dosis sind sie wirkliche Gifte; Gegenmittel: Magnesia. Sie sind isomorph mit den Magnesium-, Eisen-, Nickel- nnd Kobaltsalzen.

**Zinkchlorid** oder **Chlorzink**: $ZnCl_2$. Zink verbrennt in Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Zinkchlorid. Vortheilhafter erhält man diese Verbindung durch Lösen von Zink in Salzsäure. Man dampft die Lösung bis zur Trockne ein, erhitzt dann bis die Masse geschmolzen ist und giesst sie hierauf auf einer Steinplatte aus. Nach dem Erstarren zerstösst man sie in einem heissen Mörser und bringt sie in eine wohlverschlossene Flasche, da das Zinkchlorid in der Luft in Folge seiner grossen Anziehung für das Wasser feucht wird. Unterbricht man das Eindampfen zu einer Zeit, wo die Flüssigkeit schon sehr concentrirt ist, so setzt sich das Zinkchlorid nach dem Erkalten in wasserhaltigen Krystallen ab.

Das Zinkchlorid ist graulich, schmilzt bei 250° und kann hierauf bis 400° erhitzt werden, ohne dass viel verdampft. Es dient dieser Eigenschaft wegen häufig als Bad statt des Oelbades, um Körper in einer Flüssigkeit auf eine hohe aber bestimmte Temperatur zu bringen. Bei Glühhitze ist es flüchtig. Das Zinkchlorid ist ein höchst zerfliesslicher Körper und macht bei seiner Lösung in Wasser eine grosse Quantität Wärme frei. Seine Verwandtschaft zum Wasser ist so gross, dass es sich gegen organische Körper ähnlich wie Schwefelsäure verhält, d. h. es entzieht ihnen die Elemente des Wassers und verkohlt sie oder verändert sie sonst auf eigenthümliche Art. Desshalb wird es in der Medicin als Aetzmittel angewandt. Es löst sich auch in Alkohol reichlich auf und verwandelt denselben mit der Zeit in Aether. Durch Zusammenmischen einer concentrirten wässrigen Zinkchloridlösung mit Zinkoxyd erhält man eine alsbald erstarrende Masse, welche als Zahnkitt, sowie als Kitt für Metalle auf Steine etc. verwendet wird. Das Zinkchlorid dient ferner in der Färberei und als fäulnisswidriges Mittel zur Conservirung von Hölzern (Eisenbahnschwellen) und anatomischer Präparate.

**Zinksulfat** (Schwefelsaures Zinkoxyd); $ZnSO_4$, auch Zink-

vitriol oder weisser Vitriol genannt, wird im Grossen durch Rösten von Zinkblende dargestellt, wobei dieselbe sich zu Zinksulfat oxydirt. Das Röstprodukt wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Reiner erhält man es durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure. In den Laboratorien gewinnt man es auf diese Weise als Nebenprodukt bei der Wasserstoffdarstellung.

Das Salz krystallisirt aus der mässig concentrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Mol. Wasser in durchsichtigen glasglänzenden, rhombischen Prismen; es kann auch mit noch anderen Mengen von Wasser krystallisiren; je nachdem man die Bedingungen, unter welchen die Krystallisation vor sich geht, verändert. In allen Fällen sind die Krystalle des Zinksulfats mit den Krystallen des Magnesiumsulfats, welche dieselbe Wassermenge enthalten, isomorph. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, verwittern etwas an der Luft, schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, verlieren endlich bei fortgesetztem Erhitzen alles Wasser und hinterlassen das wasserfreie Salz als weisse Masse. In starker Glühhitze zersetzt es sich in Zinkoxyd, Schwefligsäureanhydrid und O. Um den Transport des Salzes zu erleichtern, schmilzt man es in seinem Krystallwasser, wobei es einen Theil des letzteren verliert, und giesst es in die Form von Kuchen, die den Zinkvitriol des Handels bilden. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es ähnlich wie die Sulfate des Magnesiums, Eisens etc. Doppelsalze mit 6 Mol. Krystallwasser.

Das Zinksulfat dient zur Firnissbereitung, um das Oel trocknend zu machen, in der Kattundruckerei und in der Medicin, zur Conservirung von Holz und zur Darstellung anderer Zinkpräparate.

**Zinkcarbonat** (Kohlensaures Zinkoxyd): $ZnCO_3$, findet sich im derben Zustande als Galmei, in Rhomboëdern krystallisirt als Zinkspath, der isomorph mit Kalk-, Magnesit- und Bitterspath ist. Wird ein lösliches Zinksalz mit Alkalicarbonat gefällt, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Concentration und Temperatur wechselt, häufig aber $Zn_3\begin{cases}(OH)'_4\\ CO_3\end{cases}$ ist. Die Verbindung gleicht sehr der weissen Magnesia, löst sich in Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält, ziemlich reichlich und aus der so gewonnenen Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten normales wasserhaltiges Salz von der Formel $2ZnCO_3 + 3aq.$ ab.

**Zinksilicat** (Kieselsaures Zink): $Zn_2SiO_4$, findet sich als Willemit und Kieselgalmei oder Kieselzinkerz in wasserhellen rhombischen Krystallen und wird neben Zinkspath zur Gewinnung des Zinks benutzt.

V. Erkennung. Die Lösungen der Zinksalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, mit Ausnahme der Fälle, wo das Salz einer schwachen Säure, wie z. B. der Essigsäure, vorhanden ist. Mit Ammoniumsulfid geben sie einen weissen,

in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag von Zinksulfid. Durch Alkalihydroxyde und Ammoniak werden sie als weisses, im Ueberschuss lösliches Zinkhydroxyd gefällt. Mit Kalium- und Natriumcarbonat geben sie einen im Ueberschuss unlöslichen, mit Ammoniumcarbonat einen im Ueberschuss löslichen weissen Niederschlag von Zinkcarbonat. — Vor dem Löthrohre auf Kohle mit Soda erhitzt, geben die Zinkverbindungen einen gelben, beim Erkalten weiss werdenden Beschlag.

VI. Entdeckung. Der Galmei war schon im Alterthume, als zur Bereitung des Messings dienend, bekannt. Das erste metallische Zink scheint aus dem Oriente nach Europa gekommen zu sein. In Europa wird es erst seit dem 18. Jahrhundert dargestellt.

## Cadmium. Cd.

A. G. = 112; V. G. = 8,7.

I. Vorkommen und Gewinnung. Das Cadmium findet sich ziemlich spärlich in der Natur, fast ausnahmslos als Begleiter des Zinks in verschiedenen natürlichen Verbindungen des letzteren, namentlich im Galmei. Die chemischen Verhältnisse des Cadmiums haben grosse Aehnlichkeit mit jenen des Zinks. Sein Oxyd wird leicht durch Kohle reducirt, und zugleich ist das Metall flüchtiger als Zink. Wenn daher cadmiumhaltige Zinkerze verhüttet werden, so sind die ersten Mengen des überdestillirenden Zinks cadmiumhaltig. Durch wiederholte Destillation kann man es ziemlich rein erhalten. Wenn man cadmiumhaltiges Zink mit einer zum vollständigen Lösen unzureichenden Menge Säure behandelt, so bleibt alles Cadmium ungelöst.

II. Eigenschaften und Anwendung. Das Cadmium ist zinnweiss, sehr geschmeidig und so weich, dass es sich mit dem Messer schneiden lässt. Es ist leichter schmelzbar (bei 315°) und flüchtiger als Zink, behält seinen Glanz selbst in feuchter Luft lange, entzündet sich aber beim Erhitzen an der Luft und verbrennt zu braunem Oxyd. In Salz- und Schwefelsäure löst es sich langsam, rasch und leicht in Salpetersäure.

Das Cadmium wird nur zur Herstellung leichtflüssiger Legirungen benutzt.

III. Verbindungen.

**Cadmiumoxyd**: CdO und **Cadmiumhydroxyd**: $Cd(OH)_2$. Das Cadmiumoxyd bildet sich genau unter denselben Verhältnissen wie Zinkoxyd. Es ist ein braunrothes unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, welches an der Luft weiss wird, indem es Kohlensäureanhydrid anzieht. Kalium- oder Natriumhydroxyd geben in Lösungen der Cadmiumsalze einen weissen Niederschlag von Cadmiumhydroxyd. Dieses stimmt in seinen Eigenschaften als Base mit jenen des Zinkhydroxydes überein, löst sich aber in ätzenden Alkalien nicht auf. Es zieht wie das Cadmiumoxyd Kohlensäureanhydrid aus der Luft an und ist wie dieses in Säuren leicht löslich.

**Cadmiumsulfid**: CdS, findet sich als Grenockit. Künstlich erhält man es durch Fällen einer Cadmiumsalzlösung durch Schwefelwasserstoff. Es bildet ein schön orangefarbenes Pulver, welches als Malerfarbe Anwendung findet.

### Salze.

Die Cadmiumsalze sind zum Theil in Wasser löslich; die löslichen reagiren sauer, schmecken metallisch und sind giftig. Aus ihren Auflösungen reducirt Zink metallisches Cadmium. Sie sind isomorph mit den Magnesium- und Zinksalzen.

**Cadmiumchlorid**: $CdCl_2$, wird wie das Zinkchlorid dargestellt und krystallisirt aus wässriger Lösung in kleinen Prismen mit 2 Mol. Wasser, die nach dem Schmelzen eine wasserfreie, perlglänzende, in stärkerer Hitze in glänzenden Blättchen sublimirende Masse hinterlassen.

**Cadmiumsulfat** (Schwefelsaures Cadmiumoxyd): $CdSO_4$, entsteht durch Auflösen von Cadmium in Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in harten monoklinen Krystallen.

IV. Erkennung. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der Cadmiumsalze einen gelben, in Ammoniumsulfid unlöslichen, in concentrirter Salzsäure löslichen Niederschlag von Cadmiumsulfid. Alkalihydroxyde rufen einen weissen, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag von Cadmiumhydroxyd hervor. Der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag von Cadmiumhydroxyd ist im Ueberschuss löslich. — Vor dem Löthrohre auf Kohle mit Soda erhitzt geben die Cadmiumverbindungen einen braungelben Beschlag.

V. Entdeckung. Das Cadmium wurde 1818 fast gleichzeitig von Stromeyer und Herman entdeckt.

## Indium. In.

A. G. = 75,6; V. G. = 7,4.

Das Indium ist ein zweiter, noch viel seltener und spärlicher auftretender Begleiter des Zinks als das Cadmium. Es ist silberweiss, sehr weich und ductil, schmilzt schon bei 176°, ist schwerer flüchtig als Zink und Cadmium und wird von diesen Metallen aus seinen Lösungen niedergeschlagen. In Salz- und Schwefelsäure löst es sich träge, dagegen leicht in Salpetersäure.

**Indiumoxyd**: InO und **Indiumhydroxyd**: $In(OH)_2$. Indiumoxyd wird durch Glühen des Indiumhydroxyds als strohgelbes Pulver erhalten, welches sich beim Erhitzen vorübergehend braun färbt. Indiumhydroxyd erhält man durch Fällen eines Indiumsalzes durch Kalium- oder Natriumlauge als weisse gallertartige Masse. Beide Verbindungen sind in Säuren leicht löslich.

**Indiumsulfid**: InS, wird durch Fällen einer essigsauren Lösung des Metalls als feuriggelber Niederschlag erhalten.

**Indiumchlorid**: $InCl_2$, aus Indium und Chlor erhalten, bildet eine weisse Krystallmasse.

Indium und seine Verbindungen färben die Löthrohrflamme blau und das Spectrum derselben zeigt eine schön dunkelblaue Linie. Dieses Verhalten hat zur Entdeckung des Metalls durch Reich und Richter 1863 geführt.

## § 55. Kupfergruppe.

Mit Ausnahme des Thalliums zersetzen die Metalle dieser Gruppe Wasser auch nicht in der Glühhitze und setzen in Berührung mit verdünnten Säuren keinen H in Freiheit. Ihre Oxyde haben einen basischen Charakter. Blei, Kupfer und Quecksilber sind zweiwerthig, Thallium ist dreiwerthig.

Sie bilden zwei Reihen von Verbindungen (Thallium besitzt diese Eigenschaft nicht, Blei nur in wenig ausgeprägter Weise). In der ersten Reihe, den monatomen Verbindungen, ist nur ein einziges Atom Metall enthalten, welches zweiwerthig ist. In der zweiten Reihe, den diatomen Verbindungen, sind zwei Atome des Metalls enthalten, welche gegenseitig unter sich eine Verwandtschaftseinheit ausgetauscht, d. h. ein Doppelatom gebildet haben:

$$M'' + M'' = \begin{matrix} M- \\ | \\ M- \end{matrix} = \text{M}''$$

Nach dem bereits oben (Seite 316) angeführten Grundsatze werden wir bei den monatomen Verbindungen, die mit Hilfe des deutschen Namens, bei den diatomen Verbindungen dagegen die mit Hilfe des lateinischen Namens des betreffenden Metalls gebildeten Bezeichnungen anwenden, z. B.:

| | |
|---|---|
| $Hg''O$ Mercurooxyd, | $HgO$ Quecksilberoxyd, |
| $Hg''Cl_2$ Mercurochlorid, | $HgCl_2$ Quecksilberchlorid, |
| $Hg''SO_4$ Mercurosulfat, | $HgSO_4$ Quecksilbersulfat, |
| $Hg''(NO_3)_2$ Mercuronitrat, | $Hg(NO_3)_2$ Quecksilbernitrat. |

### Blei. Plumbum. Pb.

A. G. = 207; V. G. = 11,4.

I. Vorkommen. Das Blei findet sich in der Natur nur sehr selten gediegen, häufig aber in Verbindung, als Bleiglanz $PbS$, seltener als Weissbleierz $PbCO_3$, Vitriolbleierz $PbSO_4$, Pyromorphit $Pb_3(PO_4)_2$ und in anderen Verbindungen.

II. Gewinnung. Das Material zur Gewinnung des Bleies ist fast stets der Bleiglanz. Derselbe wird unvollständig geröstet, wodurch ein Theil des Sulfids in Sulfat umgewandelt wird.

$$\underset{\text{Bleisulfid.}}{PbS} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{4O} = \underset{\text{Bleisulfat.}}{PbSO_4}$$

Aus einer anderen Menge entsteht durch das Rösten Bleioxyd und Schwefligsäureanhydrid:

$$\underset{\text{Bleisulfid.}}{PbS} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3O} = \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid.}}{SO_2} + \underset{\text{Bleioxyd.}}{PbO}$$

Eine dritte Menge des Minerals bleibt unverändertes Bleisulfid. Glaubt man die Oxydation so weit fortgeschritten, dass das Gemenge die passenden Verhältnisse von Sulfid, Sulfat und Oxyd

enthalte, so verschliesst man die Oeffnungen des Ofens, durch welche während des Röstens frische Luft zu den Erzen trat, und erhitzt lebhaft, wobei der S des Bleisulfids auf Kosten des O des Oxyds und Sulfats verbrennt und Schwefligsäureanhydrid neben metallischem Blei entsteht:

$$PbS + PbSO_4 = 2SO_2 + 2Pb$$
$$PbS + 2PbO = SO_2 + 3Pb.$$

Wie man sieht, sind bei diesem Prozess zwei Stadien, die Röstperiode und nachher die Schmelzperiode, zu unterscheiden. Diese Art der Gewinnung des Bleies heisst die Röstarbeit.

Man kann das Blei auch durch die sogenannte Niederschlagsarbeit erhalten, indem man den Bleiglanz mit metallischem Eisen erhitzt, wobei der S an das Eisen tritt.

Die Niederschlagsarbeit wird in Schachtofen, Fig. 87, 88 und 89, vorgenommen. B ist der Schacht, in welchen man den mit Eisengranalien (gekörntes Eisen) gemengten Bleiglanz in abwechselnden Schichten mit Kohlen einträgt. Der Herd C D liegt theilweise ausserhalb des Ofens. Aus demselben kann der flüssige Inhalt durch einen Kanal in den Abstichtiegel E abgelassen werden;

Fig. 87.

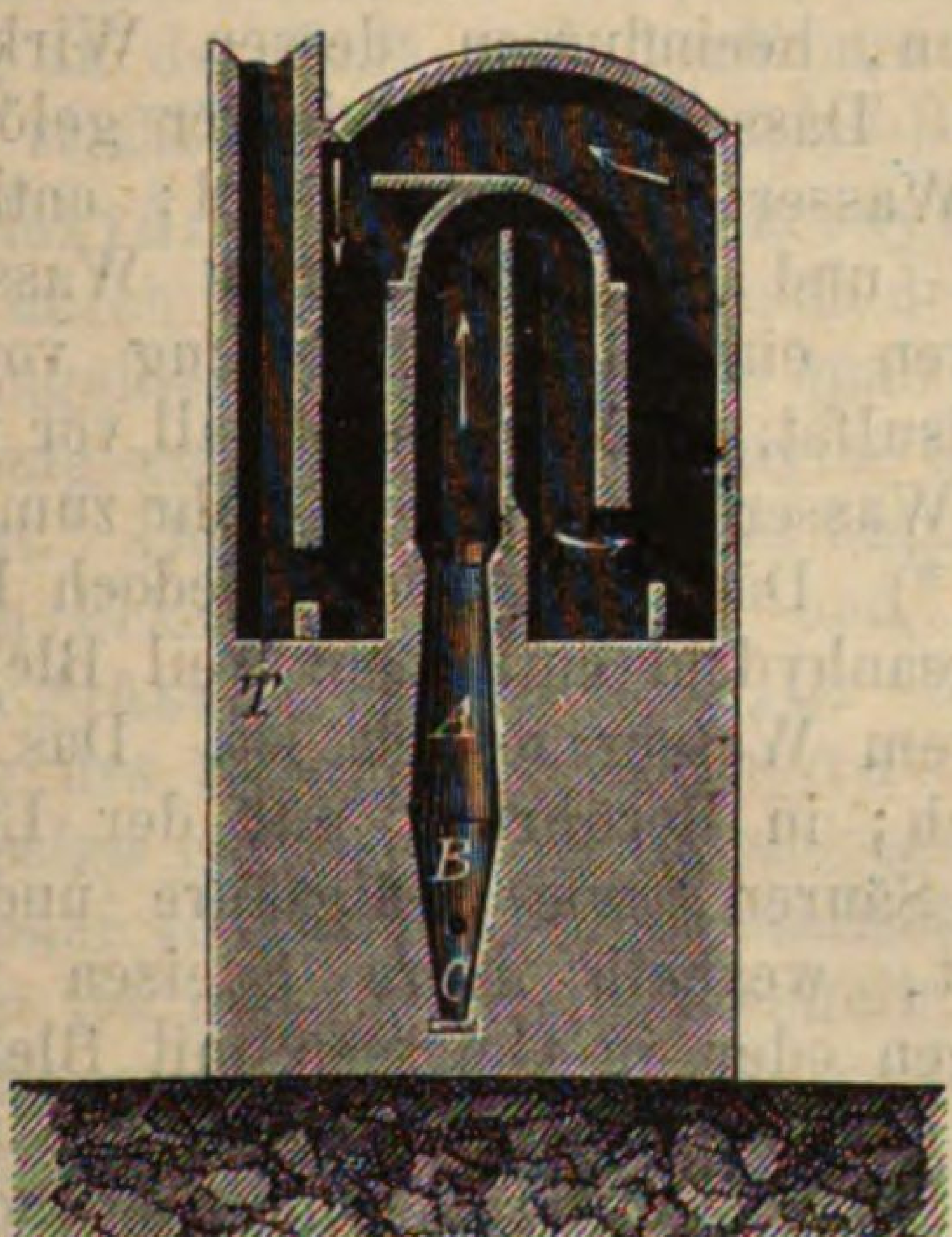
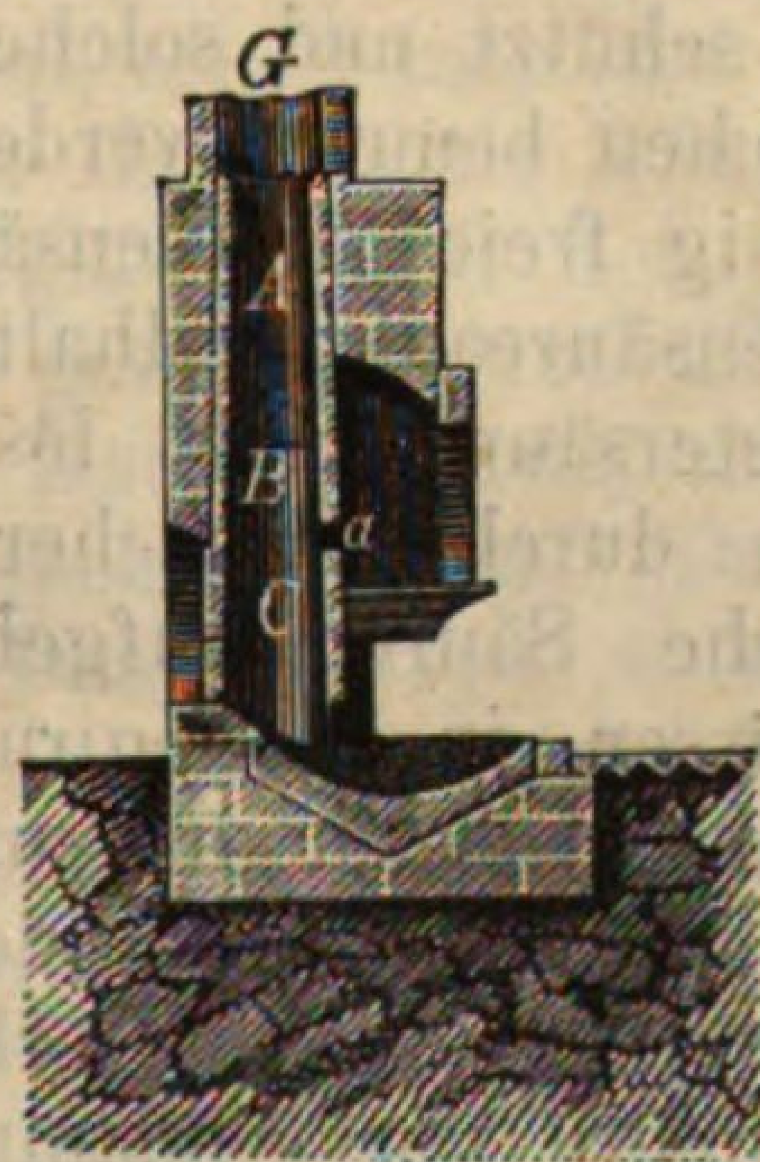



Fig. 88.




Fig. 89.




g ist die Form für die Düse des Gebläses. Die Verbrennungsgase streichen, ehe sie in den Schornstein T gelangen, durch Kammern, damit sich in diesen die durch die Gebläseluft fortgerissenen Erztheilchen ablagern.

Das auf die eine oder andere Art erhaltene rohe Blei heisst Werkblei; es enthält stets kleine Mengen anderer Metalle, namentlich Silber, Kupfer, Antimon und Arsen. Enthält das Werkblei Silber, so wird dasselbe in der unten (beim Silber) zu erörternden Weise abgeschieden. Das Blei, welches man durch Reduction der bei diesem Prozess sich abscheidenden Bleiglätte mit Kohlen erhält, wird Frischblei genannt.

Vollkommen reines Blei stellt man durch Zusammenschmelzen von Bleisulfat mit Natriumcarbonat und Kohle dar.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Blei hat auf frischer Schnittfläche eine bläulichgraue Farbe, starken Glanz, ist sehr weich und auf Papier abfärbend, sehr hämmerbar, aber wenig ductil. Es schmilzt bei 335° und verdampft in der Weissglühhitze. Geschmolzen zieht es sich beim Erstarren stark zusammen und krystallisirt, sehr langsam erkaltend, in Octaëdern. An der Luft verliert es seinen Glanz rasch, läuft an und überzieht sich mit einer grauen Schicht, welche das unterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich rasch und überzieht sich mit einer regenbogenfarbigen Schicht, die sich bald in ein gelbes Oxyd (Bleiglätte oder Bleiasche) verwandelt. In reinem luftfreiem Wasser bleibt es unverändert, in lufthaltigem Wasser aber oxydirt es sich und löst sich ein wenig als Hydroxyd auf. Diese Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei ist von grosser Wichtigkeit, weil Bleiröhren häufig zu Wasserleitungen gebraucht werden und alle löslichen Bleiverbindungen Gifte sind. Gewisse Salze, welche fast immer in Fluss- oder Quellwässern vorkommen, beeinflussen dessen Wirkung auf Blei auf verschiedene Weise. Dasselbe wird leichter gelöst, wenn Nitrate und Chloride im Wasser vorhanden sind; enthält das Wasser dagegen Carbonate und Sulfate (hartes Wasser), so bildet sich in den Bleiröhren ein dünner Ueberzug von unlöslichem Bleicarbonat oder Bleisulfat, welcher das Metall vor weiterem Angriff schützt und solches Wasser kann ohne Gefahr zum Trinken und Kochen benutzt werden.*) Das Wasser darf jedoch kein oder nur wenig freies Kohlensäureanhydrid enthalten, weil Bleicarbonat in kohlensäureanhydridhaltigem Wasser löslich ist. Das Blei ist in Salpetersäure leicht löslich; in Berührung mit der Luft wird es auch durch schwächere Säuren, wie Essigsäure und andere organische Säuren aufgelöst, weshalb saure Speisen nicht in Bleigefässen, in Bleilegirungen oder in Gefässen mit Bleiglasuren aufbewahrt werden dürfen. In Salz- oder Schwefelsäure überzieht es sich mit Bleichlorid oder Sulfat, welche das unterliegende Metall gegen weitere Angriffe schützen. Desshalb findet das Blei zu den Bleikammern, zu Abdampfpfannen für Säuren, Alaun, Eisenvitriol etc. ausgedehnte Anwendung. Ausserdem dient das Blei zum Befestigen eiserner Klammern in Stein, zur Anfertigung von Röhren, Schrot und anderen Geschossen und zur Darstellung mehrerer Legirungen, sowie zahlreicher in der Medicin und Industrie verwendeter Bleipräparate.

Das Blei zeigt in seinen Verbindungen grosse Aehnlichkeit

---

*) Um das Wasser auf seinen Gehalt an Carbonaten und Sulfaten zu prüfen, versetzt man es mit Barytwasser; wird es davon stark getrübt, so sind Bleiröhren zulässig, wird es aber nur wenig getrübt oder bleibt es klar, so muss man Röhren von Holz, Thon oder Eisen anwenden.

mit den Erdalkalimetallen, namentlich mit dem Barium; es unterscheidet sich von denselben hauptsächlich dadurch, dass es ein schwerlösliches Chlorid und Jodid und ein unlösliches Sulfid bildet, sowie dass es aus seinen Verbindungen leicht zu reduciren ist.

IV. Verbindungen. Die in Wasser und verdünnten Säuren löslichen Bleiverbindungen sind giftig; als Gegenmittel gibt man Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat.

### a. Oxyde.

Mit dem O geht das Blei vier Verbindungen ein:

ⱣbO Plumbooxyd oder Bleioxydul;
PbO Bleioxyd;
$Pb_2O_3$ Bleisesquioxyd;
$PbO_2$ Bleisuperoxyd.

**Plumbooxyd** oder **Bleioxydul**: ⱣbO, bildet den beim Anlaufen des Bleies an der Luft sich erzeugenden grauen Ueberzug und wird rein als sammtschwarzes Pulver durch Erhitzen von Bleioxalat bei Abschluss der Luft erhalten. Es entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt zu Oxyd. Mit Säuren behandelt, zerfällt es in sich lösendes Bleioxyd und metallisches Blei.

**Bleioxyd**: PbO und **Bleihydroxyd**: $Pb(OH)_2$. Das Bleioxyd entsteht durch Erhitzen des Bleies an der Luft. So entstanden bildet es ein citrongelbes Pulver, welches man Massicot nennt. Dieselbe Verbindung entsteht beim mässigen Glühen von Bleicarbonat oder Bleinitrat. Durch Schmelzen des Massicot erhält man ein Product, das beim Erkalten krystallisirt und im Handel als Bleiglätte (Silberglätte) vorkommt. Die Bleiglätte wird bei der Ausbringung des Silbers als Nebenproduct gewonnen und bildet unregelmässige Stücke der geschmolzenen Masse, welche aus gelbgrünen oder röthlichgelben Krystallschuppen bestehen. Das Pulver derselben ist roth- oder grünlichgelb. Das Bleioxyd entzieht der Luft Wasser und Kohlensäureanhydrid, löst sich leicht in Essig- und Salpetersäure, sowie in heisser Kalium- und Natriumlauge. Mit Kieselsäureanhydrid geschmolzen, bildet es leicht schmelzbare Silicate — Bleigläser; die Bleiglätte wird daher zur Darstellung von Glas und Glasuren benutzt und greift Thontiegel, in welchen es geschmolzen wird, rasch an. Man benutzt die Bleiglätte ferners zur Darstellung von Firnissen, Pflastern und Bleipräparaten, während das gelbe Massicot als Farbmaterial dient.

Das Bleihydroxyd wird durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Natriumlauge und Auswaschen erhalten. Es bildet ein weisses Pulver, zieht Kohlensäureanhydrid an der Luft an und ist etwas in Wasser und ziemlich leicht in überschüssiger Kalium- und Natriumlauge, auch in Kalk- und Barytwasser löslich. Es ist eine sehr kräftige Base und verbindet sich leicht mit den Säuren zu Bleisalzen. Auch mit manchen Basen verbindet es sich

und spielt dann die Rolle einer Säure. Die dabei entstehenden Körper haben jedoch wenig Beständigkeit.

**Bleisesquioxyd**: $Pb_2O_3$, scheidet sich ab, wenn man eine kalte Lösung von Bleihydroxyd in Natriumlauge mit einer Lösung von Natriumhypochlorit versetzt. Es bildet ein rothgelbes Pulver, welches bei Behandlung mit Säuren in ein Bleisalz der angewandten Säure und in Bleisuperoxyd zerfällt.

**Bleisuperoxyd** oder **Bleidioxyd**: $PbO_2$, wird aus dem gleich zu erwähnenden Oxydgemenge — der Mennige — gewonnen, indem man diese mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei sich Bleioxyd löst, und das Superoxyd als dunkelbraunes Pulver zurückbleibt. Auch durch Einwirkung von Cl oder unterchloriger Säure auf in Wasser suspendirtes ungeschmolzenes Bleioxyd lässt sich die Verbindung darstellen. Es zerfällt beim Erwärmen sehr leicht in Bleioxyd und O und oxydirt manche leicht oxydirbare Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur. So entzündet es z. B. S, wenn letzterer damit zusammengerieben wird. Beim Erhitzen mit Schwefel- oder Salpetersäure verliert es O und geht in ein Bleisalz über. Ein Gemenge von Schwefel- oder Salpetersäure und Bleisuperoxyd ist aus diesem Gruude ein energisches Oxydationsmittel. Mit den alkalischen Basen dagegen vereinigt es sich als Säure, und mit Kaliumhydroxyd hat man es zu einer krystallisirbaren Substanz verbunden. Man hat es daher wohl auch Bleisäureanhydrid genannt. — Man benutzt es als Oxydationsmittel, namentlich zu der Masse der Zündholzköpfchen.

**Mennige** ist, wie schon angedeutet, ein Gemenge von Bleioxyd und Bleisuperoxyd und wird dargestellt, indem man auf dem flachen, mit Ziegelsteinen gepflasterten Herde eines Flammenofens ungeschmolzenes Bleioxyd (Massicot) bei genügendem Luftzutritt erhitzt, ohne es jedoch bis zum Schmelzen zu bringen. Das Bleioxyd oxydirt sich dabei und wird zu einem tief orangerothen bis rothen Pulver. Wurde bei der Darstellung dieser Verbindung das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt, so findet sich darin Blei und O in dem Verhältnisse: $Pb_3O_4 = 2PbO . PbO_2$. Meistens aber treibt man die Oxydation nicht so weit, als zur Bildung der erwähnten Verbindung nöthig ist, und gewöhnlich findet man in der käuflichen Mennige $Pb_4O_5$. Oft ist sie selbst noch reicher an Blei. Beim Glühen hinterlässt die Mennige Bleioxyd, während O entweicht.

Die Mennige wird als Anstrichfarbe, zu Kitten, zur Darstellung bleihaltiger Gläser etc. und als Oxydationsmittel angewendet.

### b. Sulfide.

Es ist wahrscheinlich, dass das Blei sich mit S in mehreren Verhältnissen vereinigt, aber genau gekannt ist nur die Verbindung PbS.

**Bleisulfid**: PbS, findet sich als Bleiglanz in dunkelblei-

grauen, stark glänzenden Würfeln und anderen Formen des regulären Systems und in krystallinischen Massen. Künstlich erhält man die Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein lösliches Bleisalz als amorphes, schwarzes Pulver, das in verdünnten Säuren unlöslich ist. Concentrirte Salzäure verwandelt es beim Erhitzen in Bleichlorid, während Schwefelwasserstoff entweicht, Salpetersäure löst es je nach ihrer Concentration als Nitrat unter Abscheidung von S oder verwandelt es in Bleisulfat. Das Bleisulfid ist ein stark basisches Sulfid und findet sich in der Natur in manchen Mineralien gemeinschaftlich mit anderen basischen Metallsulfiden, meistens mit Antimon- oder Arsensulfid verbunden als Sulfosalz.

### c. Salze.

Die Bleisalze sind meistens farblos; die in Wasser löslichen haben einen süsslichen zusammenziehenden Geschmack und röthen Lakmus. Aus ihren Lösungen wird das Blei in glänzenden Blättchen, als sogenannter Bleibaum durch hineingestelltes Zink gefällt. In der Glühhitze werden die meisten Bleisalze zerlegt und scheiden bei Einwirkung von reducirenden Substanzen das Metall ab.

Das Bleihydroxyd hat eine grosse Neigung, basische Salze zu bilden, von denen manche sich selbst aus sauren Flüssigkeiten abscheiden. Die meisten basischen Salze des Bleis sind unlöslich, die löslichen aber bläuen geröthetes Lakmuspapier.

**Bleichlorid**: $PbCl_2$, erhält man durch Erhitzen von Bleioxyd mit Salzsäure oder durch Fällung aufgelöster Bleisalze mit Salzsäure oder löslichen Metallchloriden. Es ist ein weisses, schweres krystallinisches Pulver, das wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in concentrirter Salzsäure löslich ist. Aus seiner heiss gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in schönen silberglänzenden Krystallnadeln. Es schmilzt schon in schwacher Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, hornartigen, mit dem Messer schneidbaren Masse, die man auch Hornblei nennt.

Das Bleichlorid bildet mehrere basische Verbindungen, sogenannte Oxychloride, von denen einige zu Zwecken der Malerei im Grossen dargestellt werden. Eine durch Auflösen von Bleiglanz in Salzsäure und Fällung der erhaltenen Lösung des Bleichlorids mit Kalkwasser dargestellte Verbindung von der Formel $Pb_2\begin{cases}OH\\O\\Cl\end{cases}$ dient unter dem Namen Pattinson's Bleiweiss als Ersatzmittel für Bleiweiss. Eine andere noch basischere, durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Salmiak mit 10 Th. Massikot bereitete Verbindung von der Zusammensetzung $Pb_8\begin{cases}O_7\\Cl_2\end{cases}$, wird unter dem Namen Kasselergelb als Malerfarbe benutzt.

**Bleijodid**: $PbJ_2$, erhält man durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Kaliumjodid als ein orangegelbes Pulver. Es löst sich in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich reichlich und bildet damit eine farblose Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten die Verbindung in schönen gelben, glänzenden Blättchen

ausscheidet. Gleich dem Bleichlorid bildet auch das Bleijodid zahlreiche basische Verbindungen.

**Bleisulfat** (Schwefelsaures Bleioxyd): $PbSO_4$, findet sich als Bleivitriol in rhombischen Formen, isomorph mit Schwerspath und Cölestin. Künstlich erhält man es durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat als weisses, krystallinisches Pulver. Es löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, wohl aber etwas in concentrirter Schwefelsäure. Daher trübt sich die rohe von den Bleikammern her bleihaltige Schwefelsäure gewöhnlich, wenn man sie mit Wasser verdünnt. In der Glühhitze schmilzt es und erstarrt krystallinisch; es ist das einzige Bleisalz, das durch Hitze allein nicht zersetzt wird. Durch Eisen, Zink und Kohle wird es reducirt. Kocht man Bleisulfat mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so entsteht durch Umsetzung Bleicarbonat und Natriumsulfat. Es wird bisweilen als Anstrichfarbe für sich oder mit Bleiweiss vermengt benutzt.

**Bleinitrat** (Salpetersaures Bleioxyd): $Pb(NO_3)'_2$, erhält man durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure. Es bildet farblose oder weisse, grosse reguläre Octaëder, ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Salpetersäure. Wird Papier oder Bindfaden und Aehnliches mit einer Lösung des Salzes getränkt und nach dem Trocknen angezündet, so verglimmt es. Man benutzt das Salz deshalb zur Herstellung von Lunte, in weit ausgedehnterem Maasse aber zur Darstellung von Bleifarben.

**Bleiphosphat**: $Pb_3(PO_4)_2$, kommt als Pyromorphit in der Natur vor. Es wird als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn man eine Bleisalzlösung mit normalem Natriumphosphat fällt.

**Bleicarbonat** (Kohlensaures Bleioxyd). a. Normales: $PbCO_3$. Das normale Salz findet sich natürlich als Weissbleierz (Bleispath) in durchsichtigen, stark glänzenden, rhombischen Prismen. Künstlich wird es beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine Bleiacetatlösung als ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. In Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält, ist es etwas löslich.

b. Basisches: Fällt man Lösungen von Bleisalzen mit Natriumcarbonat, so erhält man einen weissen schweren Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur und Verdünnung sich ändert, der aber stets ein basisches Salz ist, wie z. B.:

$$Pb_3\begin{cases}(OH)'_2\\(CO_3)''_2\end{cases},\quad Pb_4\begin{cases}(OH)'_2\\(CO_3)''_3\end{cases},\quad Pb_6\begin{cases}(OH)'_2\\(CO_3)''_5\end{cases},\quad Pb_7\begin{cases}(OH)'_2\\(CO_3)''_6\end{cases}.$$

$^2/_3$ Carbonat. $^3/_4$ Carbonat. $^5/_6$ Carbonat. $^6/_7$ Carbonat.

Das sogenannte Bleiweiss, die bei weitem am häufigsten angewandte weisse Malerfarbe, ist ein Gemenge dieser basischen Carbonate, in welchem gewöhnlich das zuerst angeführte vorherrscht. Es wird im Grossen fabrikmässig nach verschiedenen Methoden dargestellt, welche in letzter Form darin überein-

Fig. 90.

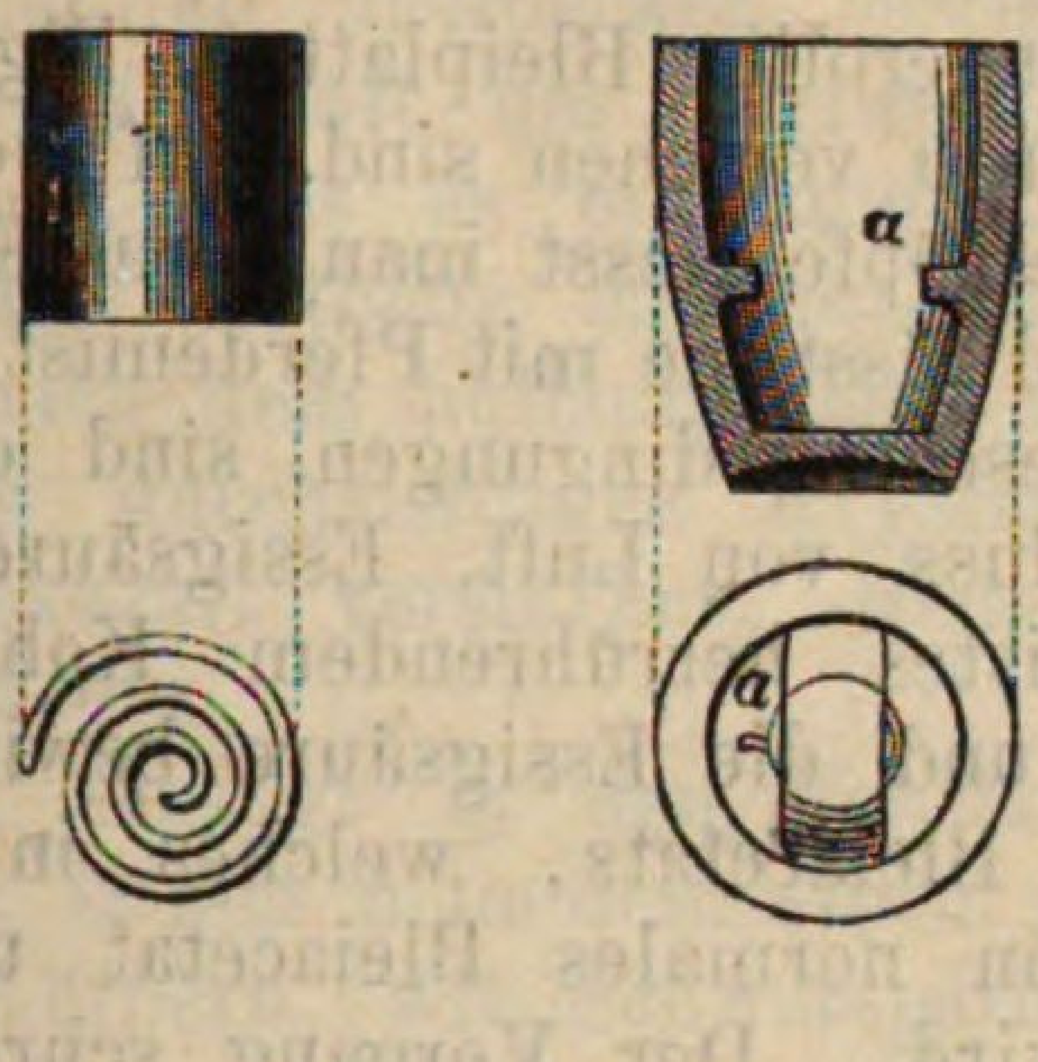
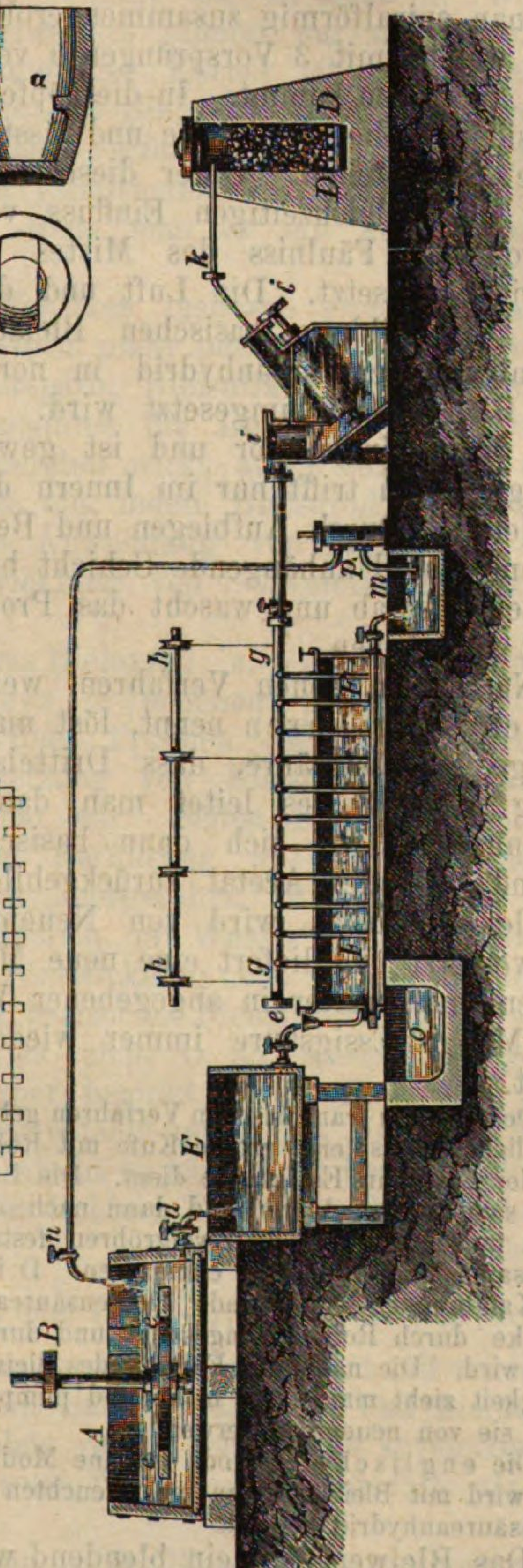
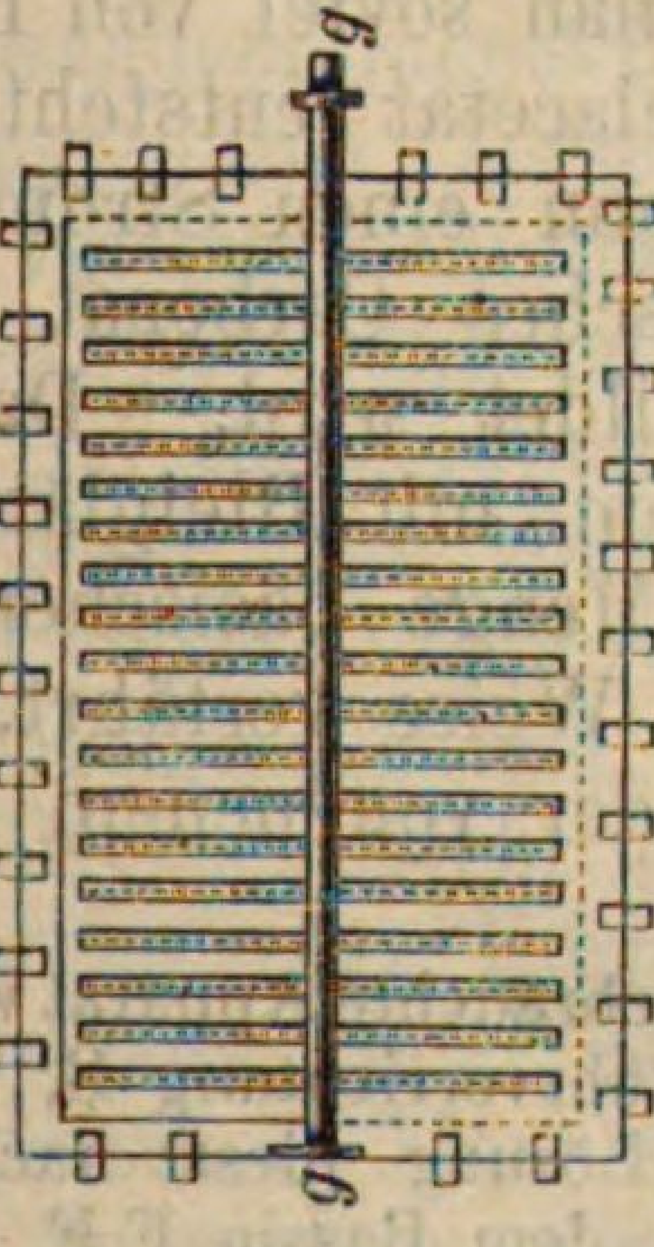


Fig. 91.




kommen, dass basisches Bleiacetat durch Kohlensäureanhydrid zersetzt wird:

$$3Pb_3\left\{\begin{matrix}(OH)'_4\\((C_2H_3O_2)'_2\end{matrix}\right. + 4CO_2 = 4H_2O + 3Pb(C_2H_3O_2)'_2 + 2Pb_3\left\{\begin{matrix}(OH)'_2\\((CO_3)''_2\end{matrix}\right.$$

Drittelbleiacetat. Kohlensäure-anhydrid. Wasser. Normales Bleiacetat. Basisches Bleicarbonat.

Nach dem älteren, sogenannten **holländischen Verfahren** setzt man spiralförmig zusammengerollte Bleiplatten, Fig. 90, in Töpfe, welche mit 3 Vorsprüngen *a* versehen sind, auf welche die Spirale zu stehen kommt. In die Töpfe giesst man etwas Essig, bedeckt sie mit einer Bleiplatte und lässt sie mit Pferdemist umhüllt längere Zeit stehen. Unter diesen Bedingungen sind die Bleiplatten dem gleichzeitigen Einfluss von Luft, Essigsäuredämpfen und von der Fäulniss des Mistes herrührendem Kohlensäureanhydrid ausgesetzt. Die Luft und die Essigsäure bewirken zunächst die Bildung basischen Bleiacetats, welches in Berührung mit Kohlensäureanhydrid in normales Bleiacetat und basisches Bleicarbonat umgesetzt wird. Der Vorgang schreitet von aussen nach innen vor und ist gewöhnlich nach einem Monat beendigt. Man trifft nur im Innern der Masse noch einen Kern von Metall. Durch Aufbiegen und Beklopfen der Platten löst man die dem Metall anhängende Schicht beider Salze vom noch unveränderten Blei ab und wascht das Product, um das Carbonat vom Acetat zu trennen.

Nach dem neuen Verfahren, welches man auch das **französische Verfahren** nennt, löst man soviel von Bleiglätte oder Mennige in Essigsäure, dass Drittelacetat entsteht. Durch die Lösung dieses Salzes leitet man dann einen Strom von Kohlensäureanhydrid, wo sich dann basisches Carbonat niederschlägt, während normales Acetat zurückgebildet wird. Das entstandene normale Bleiacetat wird von Neuem mit Bleiglätte oder Mennige versetzt und liefert eine neue Menge basischen Acetats, mit welchem man weiter in angegebener Weise verfährt, so dass dieselbe Menge Essigsäure immer wieder von neuem in Anwendung kommt.

Der bei dem französischen Verfahren gebrauchte Apparat wird durch Fig. 91 versinnlicht. A ist eine grosse Kufe mit Rührvorrichtung B, welche zum Auflösen der Glätte in Essigsäure dient. Die Lösung fliesst nach dem Reservoir E, um sich hier zu klären und dann nach dem Bassin F F, in welches 800 Röhren tauchen, die an 20 Zweigröhren festsitzen, die ihrerseits alle in die gemeinsame Hauptröhre g g einmünden. D ist ein Kalkofen, aus welchem das beim Kalkbrennen entstehende Kohlensäureanhydrid mit einer hydraulischen Schnecke durch Rohr k angesaugt und durch i nach dem Hauptrohr g gepresst wird. Die nach der Fällung des Bleiweisses über demselben befindliche Flüssigkeit zieht man nach m ab und pumpt sie mittelst Pumpe p nach Kufe A, um sie von neuem zu verwenden.

Die **englische** Methode ist eine Modification der französischen. Bleiglätte wird mit Bleizucker zu einer feuchten Masse angerührt und über diese Kohlensäureanhydrid geleitet.

Das Bleiweiss ist ein blendend weisses, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver, dessen wesentlichste Eigenschaft, die es von allen weissen und anderen Farben auszeichnet, die ist, dass es die bedeutendste **Deckkraft** besitzt. Unter diesem Ausdruck versteht man die Fähigkeit eines pulverförmigen Körpers, in dünnen Schichten mittelst einer bindenden Flüssigkeit, z. B. Firniss, aufgetragen, das Durchscheinen der Unterlage, welche

der Körper zu überdecken bestimmt ist, zu hindern. Die bedeutende Deckkraft des Bleiweisses scheint auf dem Umstande zu beruhen, dass es ein amorpher Körper ist. Das nach der französischen Methode dargestellte Bleiweiss deckt nicht so gut, wie das nach dem holländisehen Verfahren bereitete, weil es zum Theil aus durchsichtigen Krystalltheilchen besteht. Man kann seine Deckkraft verstärken, wenn man es mit etwas Natriumcarbonat kocht.

Man erzeugt in den Fabriken meistens einige Sorten von Bleiweiss, indem man demselben mehr oder weniger von anderen weissen Körpern, wie Schwerspath, Bleisulfat, Gyps, Kreide etc. zusetzt, die aber ohne Ausnahme die Deckkraft des Produkts herabstimmen. Schwefelwasserstoff wirkt auf Bleicarbonat ebenso wie auf die übrigen Bleisalze ein, indem Bleisulfid gebildet wird. Aus diesem Grunde ist die Anwendung von Bleifarben überall zu vermeiden, wo eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff Statt haben kann.

**Bleichromat** (Chromsaures Bleioxyd): a. Normales: $PbCrO_4$, findet sich als Rothbleierz in schönen gelbrothen, durchsichtigen, glänzenden, monoklinen Prismen. Künstlich stellt man die Verbindung durch Zersetzung von Bleisalzen mit Kaliumchromat oder Kaliumdichromat dar. Selbst Bleisulfat und Bleicarbonat werden bei längerer Berührung mit Lösungen der genannten Salze in Bleichromat übergeführt. Es bildet ein schön citrongelbes Pulver, ist unlöslich in Wasser, schmilzt in der Glühhitze und wird unter Entwicklung von O in ein braunes Gemenge von Chromioxyd und basischem Bleichromat umgewandelt; an oxydirbare Körper giebt es leicht O ab, weshalb es oft bei der Analyse organischer Körper benutzt wird. Eine weit ausgedehntere Anwendung findet es jedoch unter dem Namen Chromgelb als Malerfarbe. Man mischt es häufig mit Kreide, Bleiweiss und ähnlichen Substanzen, um lichtere Farbentöne hervorzubringen (Neugelb).

b. Basisches: $Pb_2CrO_5$ oder $Pb_2\begin{cases}O\\CrO_4\end{cases}$ (½ Bleianhydrochromat), wird erhalten, indem man normales Bleichromat mit verdünnter Kaliumlauge erwärmt oder mit Salpeter schmilzt und hierauf mit Wasser wascht. Es ist ein schön rothes, glänzendes krystallinisches Pulver, welches unter dem Namen Chromroth ebenfalls als Farbmaterial dient.

V. Erkennung. In Lösungen der Bleisalze bewirkt Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Ammoniumsulfid unlöslichen Niederschlag von Bleisulfid, der von kochender Salpetersäure, unter Bildung von löslichem Nitrat und gleichzeitiger Bildung von unlöslichem Sulfat angegriffen wird. Natrium- und Kaliumhydroxyd bringen einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag hervor, Ammoniak bewirkt eine ähnliche Reaction, aber der Nieder-

schlag ist im Ueberschuss unlöslich. Salzsäure und lösliche Chloride erzeugen darin einen weissen Niederschlag von Bleichlorid, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in krystallinischen Blättchen auskrystallisirt. Schwefelsäure und Sulfatlösungen bewirken einen weissen Niederschlag von Bleisulfat, der durch Ammoniumsulfid geschwärzt wird (Unterschied von Barium). — Alle Bleiverbindungen geben beim Behandeln mit Soda auf Kohle in der Löthrohrflamme ein weisses Metallkorn und einen gelblichen Beschlag.

VI. Entdeckung. Das Blei und die wichtigsten Verbindungen desselben wie Bleiglätte, Bleiglanz, Bleiweiss sind schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

## Kupfer. Cuprum. Cu.

A. G. = 63,4; V. G. = 8,9.

I. Vorkommen. Das Kupfer gehört zu den verbreitetsten Metallen. Man findet es gediegen, häufiger aber in Verbindung, als Rothkupfererz $\text{Cu}O$, als Kupferglanz $\text{Cu}S$, Kupferkies $\text{Cu}\,\text{Fe}\,S_4$ und Buntkupfererz $\text{Cu}_3\,\text{Fe}\,S_6$, ferner als Malachit $Cu_2\begin{cases}(OH)_2\\ CO_3\end{cases}$, Kupferlasur $Cu_3\begin{cases}(OH)_2\\ (CO_3)_2\end{cases}$ und als Bestandtheil zahlreicher anderer Oxy- und Sulfosalze.

II. Gewinnung. Das Kupfer wird je nach der Natur der Erze auf dreifache Weise gewonnen.

1. Aus seiner Verbindung mit O oder aus dem Carbonat erhält man das Metall einfach durch Reduction mit Holzkohle in Schachtöfen, wobei je nach der Gangart verschiedene Zuschläge gemacht werden, um leicht flüssige Schlacken zu bilden.

2. Aus den schwefelhaltigen Erzen, welche immer auch Eisenbisulfid enthalten, gewinnt man das Kupfer durch einen ziemlich complicirten Prozess, welcher wesentlich darauf beruht, dass das Eisen grössere Affinität zu O besitzt als das Kupfer, dieses aber grössere zum S als jenes. Die Erze werden geröstet, wobei die neben dem Kupfer enthaltenen Beimischungen (hauptsächlich Eisen) mehr als das Kupfer oxydirt werden. Wird hierauf das erhaltene Gemenge von Kupferoxyd und Eisenoxyd, deren Sulfaten und noch unverändert gebliebenen Sulfiden mit kieselsäurereichen Zuschlägen in Schachtöfen oder Flammenöfen niedergeschmolzen, so tauscht das Kupferoxyd mit dem Eisensulfid den O gegen S aus, das so gebildete Eisenoxyd geht in die Schlacke über, während unreines Kupfersulfür sich als schwarze Masse, Kupferstein oder Rohstein, auf dem Boden des Ofens ansammelt. Der Rohstein stellt ein kupferreicheres Product vor, dessen Zusammensetzung jene der ursprünglichen Erze nachahmt. Er wird wiederholt in gleicher Weise wie die ursprünglichen Erze behandelt und so ein kupferreicher Stein (Dünnstein) erhalten. Dieser wird geröstet, bis er völlig oxydirt ist und durch ein letztes reducirendes Schmelzen aus dem Gemenge von Kupfer-

und Eisenoxyd unreines metallisches Kupfer, Rohkupfer oder Schwarzkupfer gewonnen.

Fig. 91.

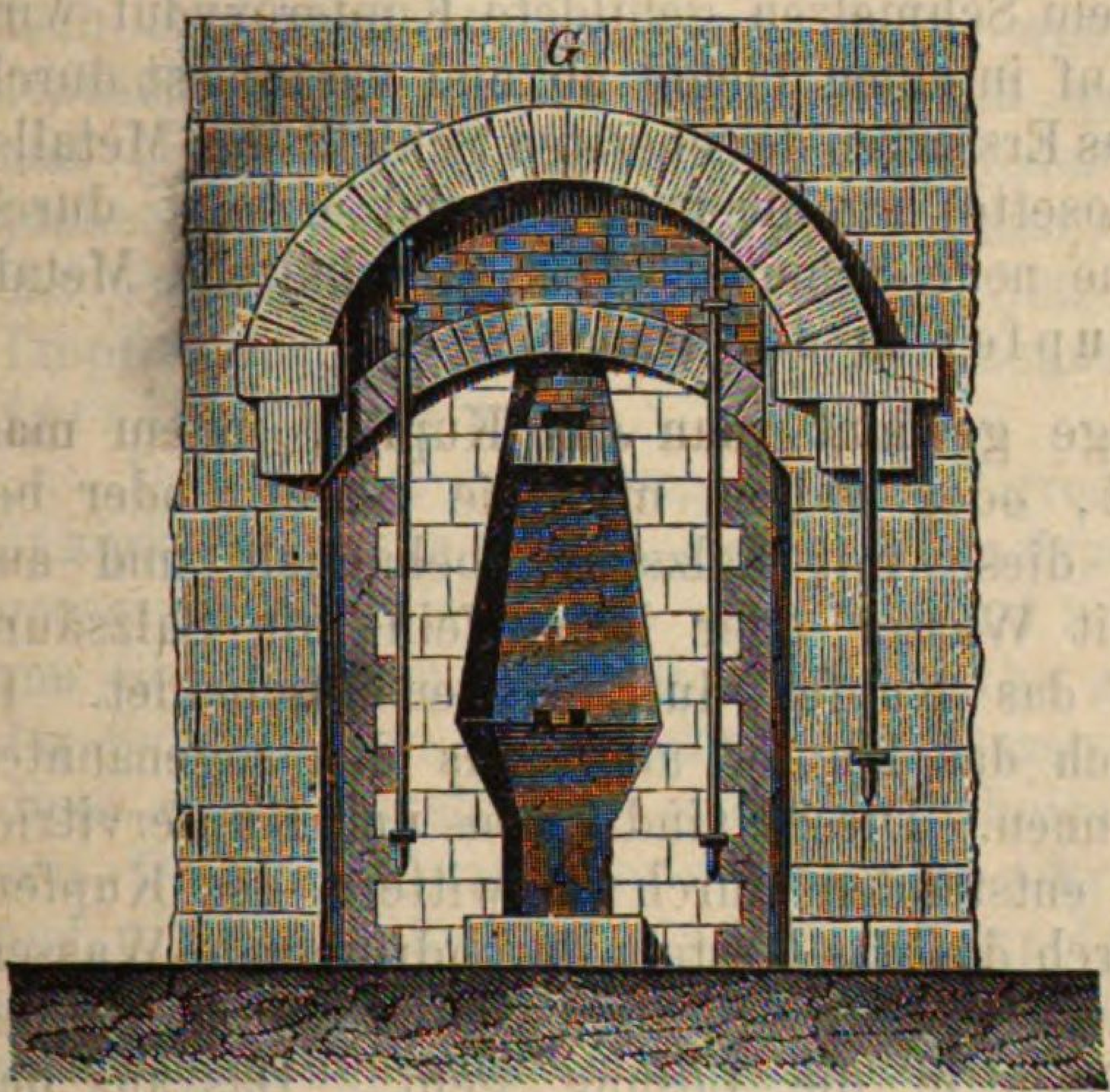



Fig. 92.

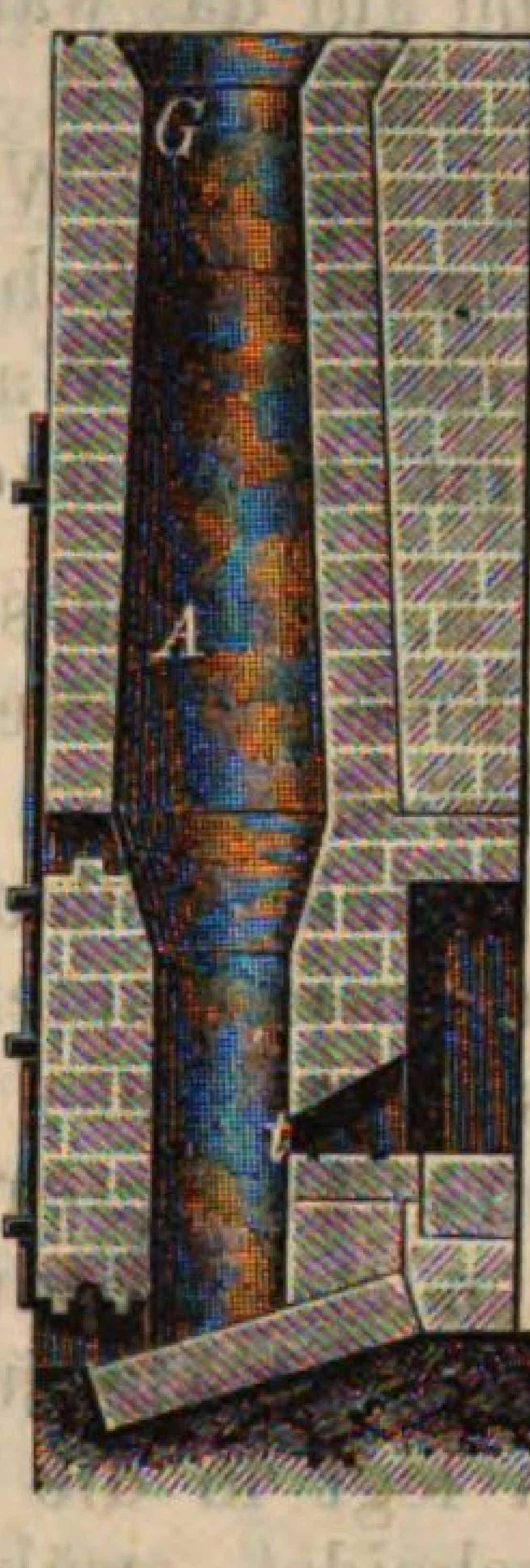
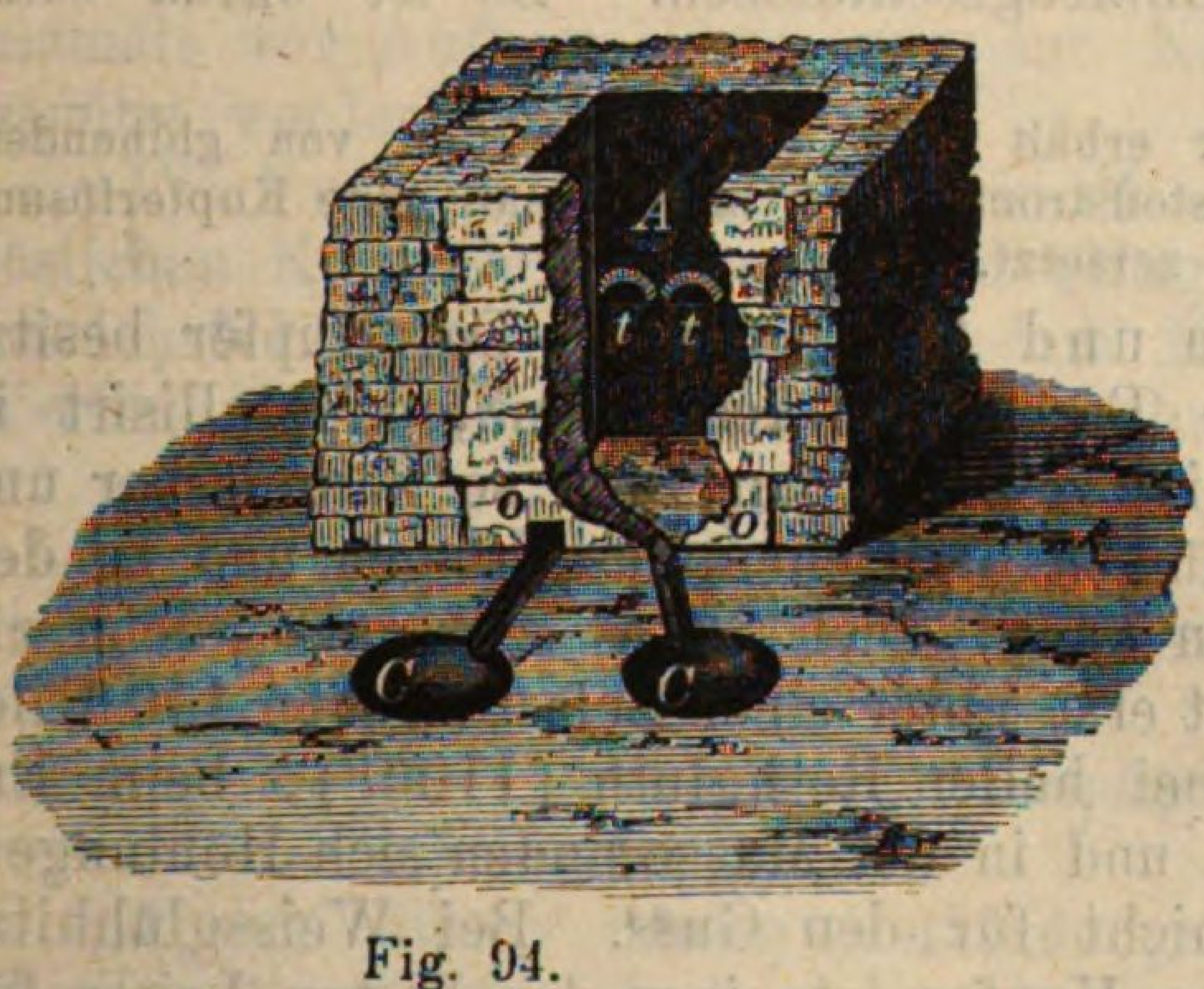
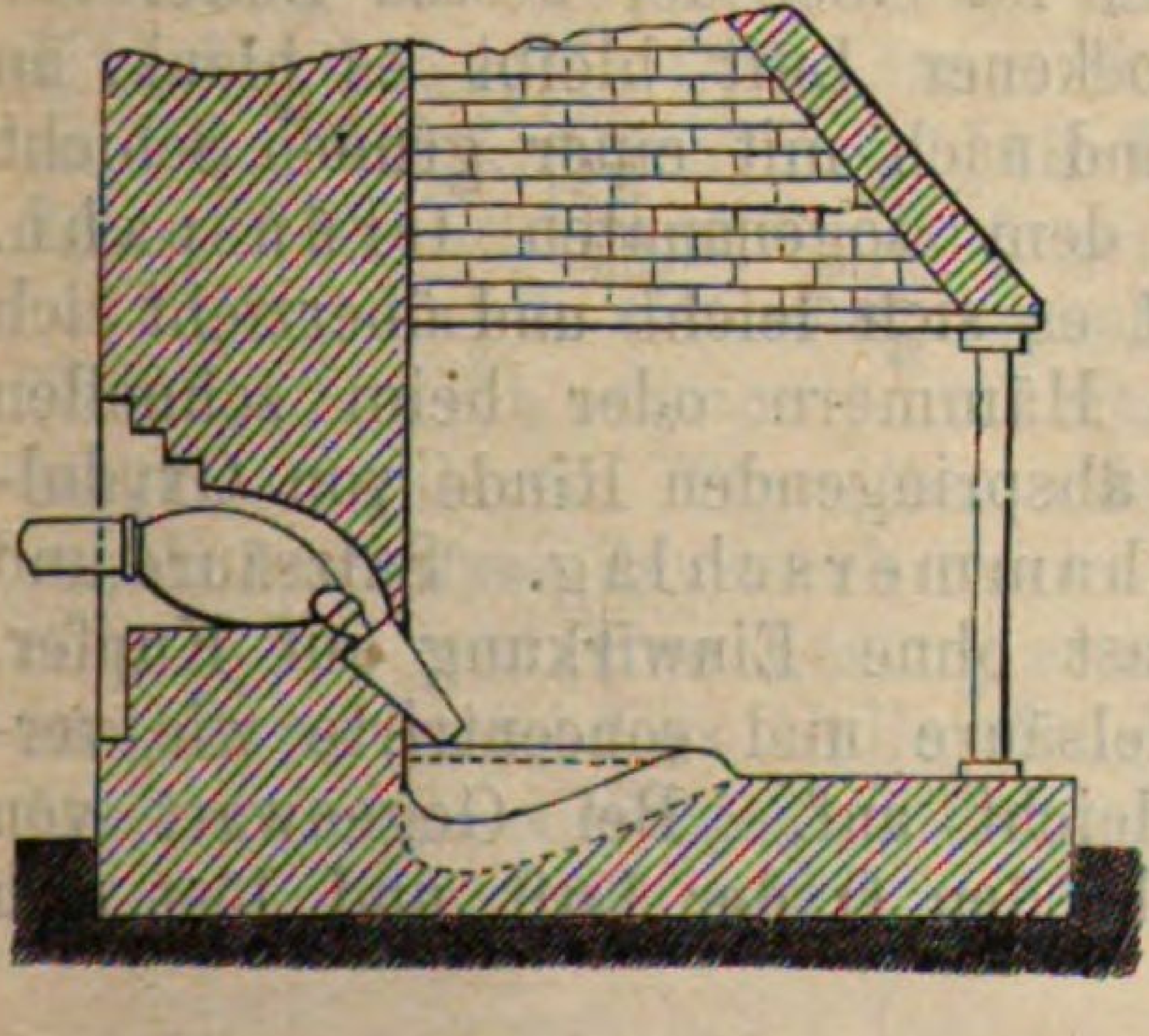



Fig. 93.




Das Schmelzen der gerösteten Erze geschieht in Deutschland in Schachtöfen, deren Einrichtung uns Fig. 93, vordere Ansicht, Fig. 94, verticaler Durchschnitt und 95, unterer Theil des Ofens, zeigen. A ist der Schacht, G die Gicht, t t sind die Formen zum Einsatz der Düsen, welche die Gebläseluft zuführen. Durch die Oeffnungen o o, welche abwechselnd geöffnet werden, fliessen die Schmelzproducte über die nach der Ofenbrust geneigten Herdsteine nach den schalenförmigen Vertiefungen C C, den Spurtiegeln.

Fig. 94.



Das Schwarzkupfer enthält stets noch geringe Mengen von S, Eisen und anderen Metallen und muss dem Garmachen, einem oxydirenden Schmelzprocess, unterworfen werden. Es wird in Herden, Fig. 94, bei Zutritt der Luft geschmolzen, wobei der S zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt, während die beigemengten Metalle sich oxydiren und dann in die

Schlacke übergehen. Wenn das Kupfer den nöthigen Grad der Reinheit erlangt hat, wird es mit einer Stange von grünem Holze umgerührt, wodurch sich Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche reducirend auf das während dem Schmelzen gebildete Kupferoxydul wirken. Man lässt es hierauf in einen Tiegel ab und veranlasst durch Aufgiessen von Wasser das Erstarren der obersten Schicht des Metalls. Die erstarrte Scheibe (Rosette) nimmt man ab und erzeugt durch aufgegossenes Wasser eine neue Scheibe. Das so erhaltene Metall kommt als Rosettenkupfer in den Handel.

3. Auf nassem Wege gewinnt man das Kupfer, indem man die Erze verwittern lässt, oder indem man sie röstet, oder bei sauerstoffhaltigen Erzen diese mit Salzsäure behandelt und aus der durch Auslaugen mit Wasser oder Behandeln mit Salzsäure erhaltenen Kupferlösung das Kupfer durch Eisen abscheidet. In derselben Weise lässt sich das Kupfer auch aus den sogenannten Cementwässern gewinnen. Dieses sind Eisen- und Kupfervitriol haltende Grubenwässer, entstanden durch Verwittern des Kupferkieses und Auslaugen durch das das Gestein durchdringende Wasser. Man legt in die Cementwässer altes Eisen, wodurch sich Kupfer ausscheidet, während Eisen in die Lösung geht. Das aus den Lösungen gefällte Kupfer, Cementkupfer, wird durch Waschen gereinigt und dann zusammengeschmolzen. Es ist durch seine Reinheit ausgezeichnet.

Chemisch reines Kupfer erhält man durch Reduction von glühendem reinen Kupferoxyd im Wasserstoffstrome oder indem man eine Kupferlösung durch den galvanischen Strom zersetzt.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Kupfer besitzt eine eigenthümlich rothe Farbe, starken Glanz, krystallisirt in Würfeln und Octaëdern, ist ziemlich hart und so hämmerbar und ductil, dass man es zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu den feinsten Drähten ausziehen kann; auch ist es sehr zähe, denn ein 2 Mm. dicker Draht bricht erst unter einer Belastung von 140 Kilogrammen. Es schmilzt bei heller Rothgluth (1100°), beim Erstarren dehnt es sich aus und in der Masse finden sich Höhlungen. Desshalb eignet es sich nicht für den Guss. Bei Weissglühhitze ist es etwas flüchtig. Das Kupfer ist einer der besten Leiter für Wärme und Electricität. An trockener Luft bleibt es blank, an feuchter überzieht es sich nach und nach mit einer grünen Schicht von basischem Kupfercarbonat, dem sogenannten Grünspahn. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich leicht und überzieht sich mit einer braunschwarzen, beim Hämmern oder beim schnellen Abkühlen in Wasser in Schuppen abspringenden Rinde von Oxyduloxyd, dem sogenannten Kupferhammerschlag. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind fast ohne Einwirkung auf Kupfer, aber heisse, concentrirte Schwefelsäure und concentrirte wie verdünnte Salpetersäure lösen es leicht auf. Bei Gegenwart von Säuren absorbirt das Kupfer leicht den O der Luft und löst sich

dann auch in verdünnten und schwachen Säuren, wie z. B. Essigsäure auf. Auch in Ammoniakflüssigkeit ist es bei Luftzutritt mit schön blauer Farbe löslich. Das Kupfer zeigt gegenüber dem O noch eine merkwürdige Eigenschaft, welche man auch bei Silber beobachtet. Es absorbirt nämlich im geschmolzenen Zustande O und giebt diesen beim Erkalten wieder ab. Dadurch wird eine kochende Bewegung in dem noch flüssigen Kupfer hervorgerufen; das Gas entweicht heftig in kleinen Bläschen und schleudert feine Tropfen des Metalls umher. Man nennt diese Erscheinung das Spratzen des Kupfers.

Das Kupfer wird wegen seiner grossen Geschmeidigkeit und Zähigkeit, wegen seines hohen Schmelzpunktes und wegen seiner grossen Beständigkeit an der Luft und im Wasser zur Verfertigung von Siedepfannen, Kesseln und Geräthe aller Art, zum Beschlagen der Schiffe, zum Dachdecken, zu Münzen u. s. w. benutzt; ferner dient es zur Darstellung mehrerer technisch sehr wichtiger Legirungen. Da die Verbindungen des Kupfers sehr heftig wirkende Gifte sind und die Oxydation des Kupfers an der Luft durch Benetzung desselben mit sauren, alkalischen, salinischen oder öligen Flüssigkeiten sehr begünstigt wird, so muss bei Benützung von aus Kupfer oder Kupferlegirungen gefertigten Gefässen zum häuslichen Gebrauche die grösste Reinlichkeit beobachtet werden und dürfen solche Gefässe niemals zur Aufbewahrung von zur Nahrung bestimmten Stoffen benützt werden.

IV. Verbindungen. Die in Wasser oder verdünnten Säuren löslichen Kupferverbindungen sind giftig; als Gegengift gibt man zunächst Eiweiss, welches mit dem Kupfer eine wenig lösliche Verbindung bildet, und dann ein Brechmittel.

### a. Oxyde.

Von den Verbindungen des Kupfers mit O kennt man am genauesten und seit Langem:

ƟuO Cuprooxyd oder Kupferoxydul, und
CuO Kupferoxyd.

Ausser diesen beiden Verbindungen erhält man durch Behandlung von Kupferhydroxyd mit Wasserstoffsuperoxyd noch das Kupferdioxyd: $CuO_2$, und durch Einwirkung von Alkalihypochloriten auf Kupferhydroxyd ein Kupfersäureanhydrid, dessen Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt ist.

**Cuprooxyd:** ƟuO und **Cuprohydroxyd:** Ɵu$(OH)_2$. Das Cuprooxyd oder Kupferoxydul findet sich als Rothkupfererz in rothen regulären Krystallen oder in derben Massen. Künstlich erhält man dasselbe durch Erhitzen von Kupferfeile mit Kupferoxyd, oder wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit soviel Traubenzucker versetzt, dass Kaliumlauge darin keinen Niederschlag mehr hervorbringt oder dass der sich anfangs bildende Niederschlag wieder gelöst wird. Man erhält eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit,

welche schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, rasch beim Erwärmen Cuprooxyd als ziegelrothes Pulver absetzt. Der Traubenzucker nimmt hierbei unter Bildung von Oxydationsproducten dem Kupfersalz so viel O weg, dass alles Kupfer als Cuprooxyd abgeschieden wird. Wie wir später sehen werden, benutzt man dieses Verhalten des Traubenzuckers gegen Kupfersalzlösungen zur Auffindung und quantitativen Bestimmung des Zuckers in Flüssigkeiten.

Das Cuprooxyd verändert sich nicht an der Luft, durch Schwefelsäure wird es unter Ausscheidung von Kupfer in Kupfersulfat verwandelt, mit Salzsäure bildet es weisses Cuprochlorid, welches sich in mehr Salzsäure farblos löst. Es wird durch Ammoniakflüssigkeit farblos aufgelöst, die Lösung färbt sich aber an der Luft sogleich blau. — Das Cuprooxyd ertheilt den Glasflüssen eine rothe Farbe, und wird desshalb zum Färben der Gläser, namentlich zur Erzeugung des rothen Ueberfangglases verwandt.

Das Cuprohydroxyd oder Kupferhydroxydul entsteht bei der Einwirkung von Kaliumlauge auf die farblose Lösung des Cuprochlorids in concentrirter Salzsäure. Es bildet ein citrongelbes Pulver, oxydirt sich an der Luft schnell zu Hydroxyd und zerfällt leicht in das Anhydrid und Wasser. Es ist eine sehr schwache Base.

**Kupferoxyd**: CuO und **Kupferhydroxyd**: $Cu(OH)_2$. Das Kupferoxyd findet sich als Kupferschwärze in derben Massen. Es wird durch Glühen von Kupferspähnen an der Luft oder durch Glühen von Kupfernitrat als schwarzes, hygroscopisches, in Wasser unlösliches, in Säure lösliches Pulver erhalten. — Das Kupferoxyd gibt an oxydirbaren Körper bei höherer Temperatur leicht O ab und wird deshalb zur Analyse kohlenstoffhaltiger Verbindungen (organische Analyse) im Laboratorium häufig benutzt. Den Glasflüssen ertheilt es eine grüne Farbe, man wendet es daher zur Erzeugung grüner Gläser und in der Glas- und Porzellanmalerei an.

Das Kupferhydroxyd wird durch Fällen eines Kupfersalzes in der Kälte mit verdünnter Kalilauge in Gestalt eines blaugrünen Niederschlages erhalten. Es ist ungemein zerleglich, indem es leicht Wasser abgibt und in ein schwarzes, wasserstoffärmeres Hydroxyd übergeht Selbst im siedenden Wasser findet diese Verwandlung statt. Im trocknen Zustande hält es sich auch bei 100° unzersetzt, aber bei etwas höherer Temperatur zerfällt es in Wasser und das Anhydrid. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in Säuren und gibt mit Ammoniakflüssigkeit eine tiefblaue Lösung, welche die Eigenschaft besitzt, die Cellulose, wie sie in der Baumwolle auftritt, mit Leichtigkeit aufzulösen. Am wirksamsten in dieser Hinsicht ist eine Auflösung jenes Hydroxydes, welches aus einer vorher mit Ammoniak versetzten Kupferlösung gefällt war. Das Kupferhydroxyd ist eine starke Base. — Es wird unter dem Namen Bremergrün als Malerfarbe benutzt.

### b. Sulfide.

Die Affinität des Kupfers zu S ist sehr gross. Das Metall verbrennt lebhaft im Schwefeldampf und zerlegt selbst bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff.

**Cuprosulfid** oder **Kupfersulfür**: $\text{ȻuS}$, findet sich als Kupferglanz in rhombischen Krystallen. Künstlich kann es durch Zusammenschmelzen von Kupfer und S in regulären Krystallen erhalten werden; es ist also dimorph. Es ist bleigrau, weich und leicht schmelzbar. Beim Rösten an der Luft liefert es Schwefligsäureanhydrid, Kupferoxyd und Kupfersulfat. Mit Kupferoxyd geglüht, erleidet es eine ähnliche Zersetzung wie Bleisulfid und Bleioxyd, indem sich Schwefligsäureanhydrid entwickelt und metallisches Kupfer entsteht, welches Verhalten für manche Kupferhüttenprozesse von Bedeutung ist.

Das Cuprosulfid findet sich als basischer Bestandtheil in zahlreichen in der Natur vorkommenden Sulfosalzen, von denen mehrere wichtige Kupfererze bilden, so das Buntkupfererz: $\text{Ȼu}_3\text{ꞘeS}_6$, in regulären, gelbrothen, zuweilen bunt angelaufenen Krystallen auftretend, und der Kupferkies: $\text{ȻuꞘeS}_4$, in gelben, metallglänzenden Krystallen des quadratischen Systems vorkommend.

**Kupfersulfid** oder **Cuprisulfid**: CuS, kommt als Kupferindig in der Natur vor. Künstlich wird es durch Fällung einer Kupfersalzlösung mit Schwefelwasserstoff als ein braunschwarzer, flockiger Niederschlag erhalten, welcher beim Trocknen eine dunkelgrüne Farbe annimmt und an feuchter Luft leicht in Kupfersulfat übergeht.

### c. Salze.

Die Cuprosalze sind meist farblos, färben sich aber an der Luft rasch grün oder blau, indem sie durch Aufnahme von O in basische Cuprisalze übergehen, sie wirken stark reducirend.

Die Cuprisalze oder Kupfersalze sind im wasserfreien Zustande meist weiss, dagegen im wasserhaltenden oder gelösten Zustande charakteristisch blau oder grün gefärbt. Die meisten sind in Wasser löslich, ihre Lösungen reagiren sauer und schmecken unangenehm metallisch. Beim Erhitzen zersetzen sie sich gewöhnlich leicht.

**Cuprochlorid** oder **Kupferchlorür**: $\text{ȻuCl}_2$, entsteht beim Erhitzen von Kupfer in einem Strome von Chlorwasserstoff, wobei sich H entwickelt, ferner bei Berührung von Kupferchloridlösung mit Kupferfeile unter Abschluss der Luft oder wenn man bei Luftzutritt eine Kupferplatte längere Zeit unter Salzsäure liegen lässt, wobei sich das Metall mit weissen, wasserfreien Tetraëdern der Verbindung überkleidet: $2\,Cu + 2\,HCl + O = \text{ȻuCl}_2 + H_2O$. Das Cuprochlorid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Salzsäure, und diese Lösung hat die merkwürdige Eigenschaft, Kohlenoxyd zu absorbiren. An der Luft färbt es sich, besonders

im feuchten Zustande, rasch grün durch Bildung von basischem Kupferchlorid: $CuCl_2 + H_2O + O = 2\,Cu\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$

**Kupferchlorid** oder **Cuprichlorid**: $CuCl_2$, bildet sich, wenn Kupfer in Chlorgas erhitzt wird, als eine braune, unkrystallinische Masse, welche sich mit grüner Farbe in Wasser löst. Dieselbe Lösung erhält man durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure; beim Verdampfen gibt dieselbe grüne rhombische Krystalle von $CuCl_2$ 2 aq., welche beim vorsichtigen Erhitzen das Wasser verlieren und ein braungelbes Pulver von wasserfreiem Chlorid hinterlassen. Das Salz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung, welche mit schön grüner Farbe brennt, dient zur Hervorbringung einer grünen Flamme.

Durch Zusatz von etwas Kaliumlauge zu der Lösung des Chlorids entstehen Oxychloride von verschiedener Zusammensetzung. Eine derartige Verbindung, der Atakamit: $Cu_4\left\{\begin{matrix}O_3\\Cl_2\end{matrix}\right.$ . 4 aq., kommt in Chili vor und wird im Grossen durch wiederholtes Benetzen von der Luft ausgesetzten Kupferblechen mit Salzsäure oder Salmiaklösung dargestellt und unter dem Namen Braunschweiger Grün als Malerfarbe in den Handel gebracht.

**Kupfersulfat** oder **Cuprisulfat** (Schwefelsaures Kupferoxyd): $CuSO_4$, auch Kupfervitriol oder blauer Vitriol genannt, findet sich hie und da krystallisirt in der Natur und gelöst in den sogenannten Cementwässern. Man erhält Kupfersulfat 1) durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Cementwässer (s. S. 382); 2) durch Rösten von Schwefelkupfer (künstlich bereitetem, oder Kupfersteinen, Kupferkies etc.), Auslaugen mit Wasser und Abdampfen; 3) durch Behandlung von Kupfer mit concentrirter oder von Kupferoxyd mit verdünnter Schwefelsäure; 4) als Nebenprodukt bei der Affinirmethode, einer in den Münzwerkstätten üblichen Scheidung des Silbers vom Golde (siehe Gold).

Das Kupfersulfat krystallisirt aus der wässrigen Lösung leicht in grossen dunkelblauen triklinen Krystallen von der Zusammensetzung $CuSO_4$ . 5 aq., die ziemlich luftbeständig sind. 100 Th. Wasser lösen bei 10° 37 Th., bei 100° 200 Th. krystallisirtes Salz. Erhitzt man das wasserhaltige Salz auf 100°, so verliert es 4 Mol. Wasser, bei 220° entweicht auch das fünfte und es hinterbleibt das wasserfreie Salz als ein weisses, mehlartiges Pulver, dem jedoch die geringste Menge Wasser seine blaue Farbe wieder giebt; aus diesem Grunde ist das wasserfreie Kupfersulfat ein schätzbares Mittel zur Erkennung der Gegenwart von Wasser. Durch starkes Erhitzen zersetzt sich das Kupfersulfat in Kupferoxyd, Schwefligsäureanhydrid und O.

Gleich den Sulfaten des Magnesiums, Zinks, Eisens etc. hat das Kupfersulfat die Fähigkeit, sich mit den Sulfaten der Alkalien zu Doppelsalzen zu vereinigen, welche hinsichtlich der Zusammen-

setzung, sowie Krystallgestalt jenen der erwähnten Metalle gleichen. So hat z. B. das Kaliumkupfersulfat die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}K_2\\Cu\end{matrix}\right\}(SO_4)''_2 . 6$ aq. Die Analogie des Kupfersulfats mit den Sulfaten der genannten Metalle beurkundet sich auch durch den Umstand, dass das Kupfersulfat, wenn es mit den Sulfaten des Magnesiums, Zinks etc. aus wässrigen Lösungen gemeinschaftlich auskrystallisirt, sich mit denselben zu Krystallen verbindet, die 5 Mol. Wasser enthalten, wenn in ihnen das Kupfer vorherrscht, 7, wenn in ihnen das andere Metall vorherrscht. Diese Krystalle sind stets unter sich isomorph, wenn sie dieselbe Wassermenge enthalten. Da die Schwefelkupfer haltenden Erze meistens Schwefeleisen enthalten, so sind dem nach 1 und 2 dargestellten Kupfervitriol häufig merkliche Mengen von Eisenvitriol beigemengt. Zuweilen ist letzterer sogar überwiegend, wie z. B. beim Salzburger Vitriol (Doppel-Adler), der 76 Proc., bei dem Admonter Vitriol, welcher 83 Proc. Eisenvitriol enthält. Mitunter findet sich in diesen Doppelvitriolen oder gemischten Vitriolen auch noch Zinkvitriol.

Das Kupfersulfat ist der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler Kupferpräparate und dient in der Färberei und Zeugdruckerei, Galvanoplastik, zum Verkupfern, Conserviren von Holz, zum Einweichen des Getreides vor dem Säen, um dasselbe vor der Zerstörung durch Insekten zu schützen, und als Arzneimittel.

**Kupfernitrat** oder **Cuprinitrat** (Salpetersaures Kupferoxyd): $Cu(NO_3)'_2$, erhält man durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abkühlen der stark eingedampften Lösung in dunkelblauen, zerfliesslichen Krystallen von der Formel: $Cu(NO_3)'_2 . 3$ aq., welche beim Erhitzen sich zersetzen und Kupferoxyd zurücklassen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

**Kupferphosphat** oder **Cupriphosphat** (Phosphorsaures Kupferoxyd). Das normale Salz: $Cu_3(PO_4)'''_2 . 3$ aq., entsteht bei der Einwirkung von überschüssiger Kupfersulfatlösung auf gewöhnliches Natriumphosphat als blaugrüner Niederschlag. Basische Kupferphosphate von verschiedener Zusammensetzung bilden eine Reihe von meist schön grüngefärbten Mineralien. Hierher gehören: der Libethenit: $Cu_2\left\{\begin{matrix}HO\\PO_4\end{matrix}\right.$, der Phosphorocalcit: $Cu_3\left\{\begin{matrix}(HO)'_3\\PO_4\end{matrix}\right.$ etc.

**Kupferarsenit** oder **Cupriarsenit** (Arsenigsaures Kupferoxyd): $Cu_3(AsO_3)'''_2$, wird durch Fällen von Kupfersulfat mit Kaliumarsenit erhalten. Es bildet einen grünen, in Säuren, wässrigen Alkalien und Ammoniak leicht löslichen Niederschlag, der unter dem Namen Scheel'sches Grün als Malerfarbe Anwendung findet, aber ungemein gefährlich ist.

**Kupferarsenat** oder **Cupriarsenat** (Arsensaures Kupferoxyd): $Cu_3(AsO_4)'''_2$, entsteht als blaugrüner Niederschlag durch Fällung von Kupfersulfat mit Kaliumarsenat. Basische Kupferarsenate finden sich gleich den Phosphaten in einer grossen Reihe von natürlich vorkommenden grünen Verbindungen.

**Kupfercarbonat** oder **Cupricarbonat**. Das normale Salz: $CuCO_3$, ist nicht bekannt. Versetzt man die Lösung des Kupfersulfats mit Natriumcarbonat, so fällt ein grünes basisches Salz von der Zusammensetzung: $Cu_2\left\{\begin{matrix}(OH)'_2\\CO_3\end{matrix}\right.$ (1/2 Carbonat) nieder. Diese Verbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Kupferhydroxyd, ebenso, wenn Kupfer oder Bronze

durch lange Zeit der feuchten Luft ausgesetzt bleiben, wobei sie sich mit einer grünen Schicht des Salzes (Grünspahn) überziehen. Man darf jedoch diesen Grünspahn nicht mit dem käuflichen Grünspahn verwechseln, welcher letztere ein Kupferacetat ist. Das Salz kommt natürlich als Malachit in Krystallen des monoklinen Systems oder in faserigen und derben Massen von schön smaragdgrüner Farbe vor, die zu Schmuckgegenständen, Tischplatten etc. verarbeitet werden. Man erzeugt es auch künstlich im Grossen durch Fällung, um es unter dem Namen Mineralgrün als Malerfarbe zu verwenden. Ausserdem gibt es in der Natur noch ein anderes basisches Salz von der Zusammensetzung: $Cu_3\left\{\begin{matrix}(OH)'_2\\(CO_3)''_2\end{matrix}\right.$ (2/3 Carbonat), welches gleichfalls in Krystallen des monoklinen Systems auftritt und den Namen Kupferlasur trägt. Sie ist schön blau und wird pulverisirt unter dem Namen Mineralblau, Bergblau, als Farbe benutzt. Beide Verbindungen sind wichtige Kupfererze.

**Kupferammoniumverbindungen.** Die meisten Verbindungen des Kupfers vermögen im trocknen Zustande Ammoniakgas zu absorbiren und lösen sich auch dann meistens in Ammoniakflüssigkeit, wenn sie in Wasser unlöslich sind. Hierbei entstehen eigenthümliche Verbindungen, in denen Ammonium angenommen werden kann, dessen H zum Theil durch Cu oder Cu ersetzt ist. Von diesen heben wir nur das **Kupferammoniumsulfat**: $Cu\langle\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\Big\} SO_4$ hervor. Fügt man zu einer Lösung von Kupfersulfat soviel Ammoniak, dass der Anfangs gebildete Niederschlag sich wieder auflöst, und setzt dann zu der blauen Flüssigkeit Alkohol, so entsteht ein schöner dunkelblauer Niederschlag, das ammoniakalische Kupferammoniumsulfat, welches die Zusammensetzung $Cu\langle\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\Big\} SO_4 . 4 NH_3 + aq.$ hat. Diese Verbindung riecht nach Ammoniak, und entwickelt beim Erhitzen Wasser und Ammoniak, wobei zuerst Kupferammoniumsulfat: $Cu\langle\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\Big\} SO_4$, als apfelgrünes Pulver, dann Kupfersulfat $CuSO_4$ zurückbleiben. Sie wird in der Medicin angewendet.

Aehnliche Verbindungen, die sich durch ihre tiefblaue Farbe auszeichnen, geben alle Kupfersalze auf Zusatz von Ammoniak.

V. Legirungen. Das Kupfer legirt sich mit den meisten Metallen und viele dieser Legirungen finden technische Anwendung. Die wichtigsten derselben sind:

**Kupfer-Aluminium.** Durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit 5 bis 10 Proc. Aluminium erhält man Legirungen, welche die Farbe des Goldes besitzen und sich durch Härte, Festigkeit, Elasticität und Unveränderlichkeit in der Luft, in Salzlösungen und sauren Flüssigkeiten auszeichnen. Sie führen den Namen Aluminiumbronze.

**Kupfer-Zink.** Durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink werden Legirungen erhalten, welche sich durch lichtere

Farbe wie die des Kupfers auszeichnen. Die Vereinigung der beiden Metalle erfolgt mit grosser Heftigkeit, namentlich bei den ersten Quantitäten, welche aufeinander einwirken. — Die gebräuchlichsten Kupfer-Zinklegirungen sind: das Messing und der Tomback oder das rothe Messing.

Messing. Das gewöhnliche Messing wird meistens durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit 25 bis 40 Proc. Zink dargestellt. Man unterscheidet viele Unterarten, welche hinsichtlich der Farbe, Dehnbarkeit, Härte u. s. w. bestimmten Zwecken angepasst sind. Es ist in der Kälte dehnbar, lässt sich hämmern, strecken, walzen, zu Draht ausziehen, aber ist in der Hitze spröde. Seine Festigkeit und Härte ist geringer als diejenige der ungemischten Metalle. Es schmilzt leichter als Kupfer und kann daher zum Löthen dieses Metalls benutzt werden. Durch einen Zusatz von 1 bis zu 3 Proc. Blei wird das Messing härter und hängt sich dann nicht mehr an die Feile. Das schmiedbare Messing, das auch unter dem Namen Aichmetall oder Sterrometall vorkommt, enthält bis zu 2 Proc. Eisen.

Tomback oder rothes Messing wird durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit 10—15 Proc. Zink erhalten. Es ist roth bis gelbroth, dehnbar und leichter schmelzbar als Kupfer, aber von geringerer Härte und Festigkeit. Es dient zur Herstellung der mannigfaltigsten Geräthe und Maschinenbestandtheile und zur Verfertigung des unächten Blattgoldes (Goldschaum).

**Kupfer-Zink-Nickel.** Diese Legirung heisst Neusilber oder Argentan und wird durch Zusammenschmelzen von 50—60 Th. Kupfer, 20—30 Th. Zink und 10—20 Th. Nickel erhalten. Das Neusilber ist von silberweisser Farbe, sehr politurfähig, dehnbar und hält sich an der Luft um so besser, je mehr Nickel es enthält. Galvanisch versilbertes Neusilber, welches zu Theeservicen, Gabeln, Löffeln und anderen Geräthen verarbeitet wird, kommt unter den Namen Chinasilber, Christoflemetall, Alpaca, Alfenide u. s. w. in den Handel. Neusilber wird zur Verfertigung von Scheidemünzen verwendet.

Verkupferung. Taucht man Gegenstände von Eisen oder Zink nur momentan in eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat, so überzieht sich deren Oberfläche mit einer glänzenden, compacten, aber sehr dünnen Schicht von metallischem Kupfer, die ganz fest anhaftet. Es ist aber nicht möglich, diese Schicht durch längeres Eintauchen zu verstärken, ohne dass sie sich von der Oberfläche des Eisens oder Zinks ablöst und porös wird, weil diese Metalle beim Eintauchen in die Kupfersulfatlösung sich selbst oberflächlich auflösen müssen, wodurch der sich niederschlagenden Kupferschicht immer von unten her der Halt entzogen wird. Das Resultat ist ein anderes, wenn man die Kupfersulfatlösung der Electrolyse unterwirft, während der zu verkupfernde Gegenstand mit der —Electrode verbunden ist. Das Metall löst sich dann nicht und hält daher dem Niederschlage Stand. Stellt man dem zu verkupfernden Gegenstande ein Stück Kupferblech als + Electrode gegenüber, so ist der Vorgang folgender:

am — Pole:

$$CuSO_4 = \underbrace{Cu}_{\text{frei}} + \underbrace{SO_4}_{\text{nach dem + Pole}}$$

am + Pole:

$$\underbrace{SO_4}_{\text{vom — Pole}} + \underbrace{Cu}_{\text{Platte}} = CuSO_4.$$

Demnach wird von der + Platte gerade soviel Kupfer aufgelöst, als sich auf dem mit dem — Drahte verbundenen Gegenstande ablagert.

Eine Kupfersulfatlösung für sich gibt beim Verkupfern stets unschöne Ueberzüge. Eine geeignetere Verkupferungsflüssigkeit erhält man, indem man einerseits 35 Th. krystallisirten Kupfervitriol und andererseits 150 Th. Kaliumnatriumtartrat (sog. Seignettesalz) in destillirtem Wasser löst, beide Lösungen mit einander mischt, mit 80 Th. 50—60 procentiger Natriumlauge versetzt, und hierauf das Ganze mit Wasser zu 1000 Th. verdünnt. Die zu verkupfernden Gegenstände müssen, bevor sie in die Verkupferungsflüssigkeit gebracht werden, durch Eintauchen in Schwefelsäure, Abspülen mit Wasser, Eintauchen in verdünnte Natriumlauge und abermaliges Abspülen mit Wasser gereinigt werden.

Galvanoplastik. Auf der compacten Ausscheidung des Kupfers aus Kupferlösungen durch den electrischen Strom beruht ferner die Galvanoplastik, welche sich von der Verkupferung nur dadurch unterscheidet, dass die Ueberzüge nicht anhaften dürfen und eine viel grössere Dicke erlangen müssen. Als Flüssigkeit dient in der Regel eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol. Die Form (das Modell oder die Matrize), auf welcher sich das Kupfer ablagert, ist ein negatives Abbild des zu copirenden Gegenstandes und muss aus einer gut leitenden Substanz bestehen oder mit einer solchen überzogen sein. Will man auf diese Weise eine Medaille z. B. reproduciren, so stellt man sich zuerst einen vertieften Abdruck dar, entweder mit Gyps oder einer leichtflüssigen Legirung. Diese Form wird zuerst durch Eintauchen in eine geschmolzene Mischung von Wachs und Stearinsäure mit einer dünnen Schicht überzogen damit sich das Kupfer leicht abnehmen lässt, und hierauf die Oberfläche durch Graphit leitend gemacht, wobei der Graphit mittelst eines Pinsels gleichförmig verbreitet wird. Nachdem dies geschehen, taucht man die Form in die Lösung von Kupfersulfat und umgibt sie mit einem Kupferblech, das mit dem — Pole der galvanischen Batterie in Verbindung steht. Man kann die auf der Form sich abscheidende Kupferschicht zu beliebiger Dicke anwachsen lassen und sie leicht davon trennen, so dass die Form zur Herstellung einer unendlichen Anzahl von Abdrücken dienen kann.

VI. Erkennung. Schwefelwasserstoff bringt in den Lösungen der Cuprosalze und der Kupfer- oder Cuprisalze einen schwarzen, in Ammoniumsulfid unlöslichen Niederschlag hervor, der bei Gegenwart von Kaliumcyanid nicht erscheint. Kalium- und Natriumhydroxyd geben mit den Cuprosalzen einen gelben, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag. Mit den Kupfersalzen geben sie einen hellblauen Niederschlag, der durch Kochen schwarz wird, wenn das Reagens in hinreichender Menge zur vollständigen Zersetzung des Kupfersalzes zugesetzt worden war. Ammoniak bringt in beiden Arten von Salzen einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag hervor, mit dem Unterschiede, dass bei Gegenwart von Kupfersalzen die ammoniakalische Lösung von schön blauer Farbe ist, während bei Cuprosalzen sich die farblose Lösung erst in Berührung mit Luft bläut. Kaliumferrocyanid bewirkt in den Cuprosalzen einen weissen, an der Luft rothbraun werdenden, in den Kupfersalzen sogleich einen rothbraunen Niederschlag. Ein Eisenstab überzieht sich beim Eintauchen in Kupferlösungen

mit einer schönen rothen Kupferschicht. — Alle Kupferverbindungen geben, mit Soda auf Kohle in der Löthrohrflamme erhitzt, metallisches Kupfer, das man am besten erkennt, wenn man die Masse sammt den sie umgebenden Kohletheilchen in einem Mörser zerreibt und abschlämmt, wobei die kupferrothen Metallflitterchen zurückbleiben. Sie färben, mit etwas Salzsäure befeuchtet, die Flamme grün. Der Borax- und Phosphorsalzperle ertheilen sie in der äusseren Flamme eine bläulichgrüne Färbung; in der innern Flamme und noch schneller durch Zusatz von etwas Zinn werden die Perlen undurchsichtig und braunroth.

VII. Entdeckung. Nächst Gold und Silber war das Kupfer am frühesten bekannt. Auch die Legirungen des Kupfers, namentlich die Bronce, sowie der Kupfervitriol waren schon im hohen Alterthum bekannt und im Gebrauch.

## Quecksilber. Hydrargyrum oder Mercurius. Hg.

A. G. = 200; V. G. = 13,596.

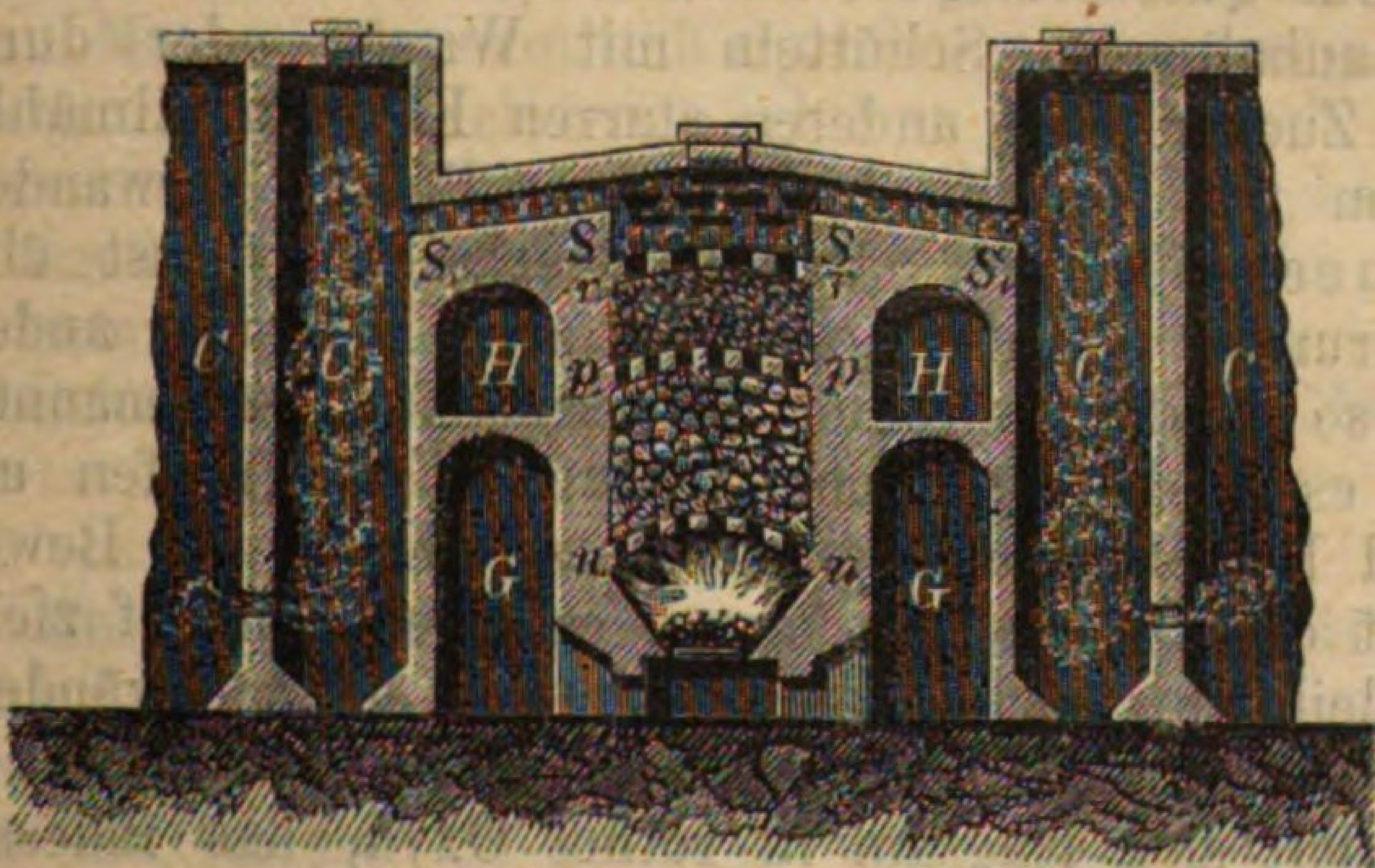
I. Vorkommen. Das Quecksilber gehört zu den wenig verbreiteten Metallen. Es findet sich, aber nur als mineralogische Seltenheit, gediegen in Tröpfchen, meistens mit S verbunden als Zinnober HgS. Seine hauptsächlichsten Fundorte sind: Almaden in Spanien, Idria in Illyrien, Californien.

II. Gewinnung. Man gewinnt das Quecksilber aus dem Zinnober dadurch, dass man denselben auf dem Roste eines schachtartigen Ofens erhitzt und heisse Luft durch die Erze streichen lässt, wobei der S zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt, während das Quecksilber frei wird:

$$HgS + 2O = SO_2 + Hg.$$

Fig. 95 zeigt den Durchschnitt des zum Rösten des Zinnobers angewandten Ofens, welcher aus 3 Etagen besteht. Man bringt auf das Gewölbe n n' die grössten, auf das Gewölbe p p' die kleineren Erzstücke und endlich auf r r' die Abfälle, den Gruss, in thönernen Schalen. Nachdem die Beschickung eingetragen, entzündet man das auf dem Roste befindliche Brennmaterial und erhitzt bis zum dunklen Rothglühen. Hierauf öffnet man kleine Kanäle, welche aus den Kammern G und H in den Schacht gehen und lässt Luft dem zu Erze, damit der S zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt. Quecksilberdampf und Schwefligsäureanhydrid streichen nun durch eine Reihe von Kammern c c auf und ab, in denen sich das Metall verdichtet und von wo

Fig. 95.



es in Steingefässe abfliesst. Zur Herstellung des Luftzuges ist am Ende der Kammern ein Schornstein angebracht. In Almaden bedient man sich als Condensationsvorrichtung langer Röhren, die aus einer Reihe birnförmiger Thongefässe, Aludeln, Fig. 96, welche in einander gesteckt sind, bestehen.

Fig. 96.



Auch durch Erhitzen des Zinnobers mit Eisen lässt sich das Metall isoliren:

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Das auf die eine oder andere Art erhaltene rohe Quecksilber wird zur Entfernung der mechanischen Beimengungen (Russ, Staub) durch grobe Leinwand oder Leder gepresst.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist meist mit Zink, Blei, Kupfer u. s. w. verunreinigt. Um es von diesen Metallen, welche selbst in kleiner Menge die Eigenschaften des Quecksilbers verändern, zu reinigen, setzt man dem käuflichen Quecksilber 0,1 des Gewichts an Zinnober zu und unterwirft es einer nochmaligen Destillation, oder man übergiesst es mit verdünnter Salpetersäure und lässt es unter häufigem Umrühren einige Tage stehen. Die verdünnte Salpetersäure greift alle die verunreinigenden Metalle leichter an als Quecksilber. Man verdampft die überstehende Flüssigkeit zur Trockne und giesst das warme Quecksilber durch eine spitze Papierdüte, welche unten ein feines Loch hat.

III. Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es hat eine silberweise Farbe und starken Glanz, erstarrt bei $-40^0$ zu einer weissen, silberähnlichen Metallmasse, welche weich und hämmerbar ist und ein V. G. von 14,4 hat. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es merklich, es siedet bei $360^0$ und liefert einen farblosen Dampf, der 6,976 mal schwerer als Luft und 100 mal schwerer als H ist; sein Moleculargewicht fällt demnach mit dem Atomgewicht zusammen. Das Quecksilber ist dünnflüssig und cohärent, lässt sich aber durch anhaltendes Schütteln mit Wasser oder durch Reiben mit Fett, Zucker oder anderen starren Körpern allmählig sehr fein vertheilen und in ein dunkelgraues Pulver verwandeln (Tödten des Quecksilbers). Reines Quecksilber fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen, wenn es aber Blei oder andere Metalle enthält, so bildet es beim Fliessen einen sogenannten Schweif, d. h. es bildet längliche thränenartige Tropfen und lässt auf Glas und Porzellan eine graue Haut. Es ist ein Beweis von der Unreinheit des Quecksilbers, wenn es einen Schweif zieht. Das Quecksilber bleibt in trockner und feuchter Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit über $300^0$ erhitzt, so nimmt es O auf und verwandelt sich langsam in rothes Oxyd, das indessen bei noch höherer Temperatur wieder zu Metall reducirt wird. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht auf das Quecksilber ein, aber in heisser concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure löst es sich. In Gegenwart von Luft und Säuren

verwandeln Alkalichloride das Quecksilber in Quecksilberchlorid; durch diese Reaction erklärt sich der Umstand, dass das Metall durch die Haut absorbirt wird.

Das Quecksilber findet zur Ausziehung von Silber und Gold aus ihren Erzen, zum Spiegelbeleg, bei der Feuerversilberung und Vergoldung, zur Herstellung der Thermometer und Barometer, zur Darstellung vieler Präparate, sowie in der Medicin Verwendung.

Quecksilber und alle seine Verbindungen, mit Ausnahme des in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Zinnobers, sind giftig, und die Arbeiter, welche Quecksilberdämpfen häufig ausgesetzt sind oder viel mit Quecksilber und Quecksilberverbindungen zu thun haben, sind dem Speichelfluss, der Mundfäule, Zittern etc. in hohem Grade unterworfen.

IV. Verbindungen. Alle Verbindungen des Quecksilbers werden in der Hitze entweder verflüchtigt oder unter Ausscheidung von Quecksilber zerlegt.

### a. Oxyde.

Es sind zwei Oxyde des Quecksilbers gekannt, nämlich:
HgO Mercurooxyd oder Quecksilberoxydul, und
HgO Quecksilberoxyd.

**Mercurooxyd** oder **Quecksilberoxydul**: HgO, wird durch Fällung des Mercuronitrates mittelst Kaliumlauge als schwarzbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver erhalten. Es ist wenig haltbar und zerfällt am Lichte sowie beim schwachen Erwärmen in Quecksilber und Quecksilberoxyd. Ein Hydroxyd desselben ist nicht bekannt. — Es ist ein schwach basisches Oxyd.

**Quecksilberoxyd** oder **Mercurioxyd**: HgO, entsteht beim Erhitzen von Quecksilber an der Luft oder beim vorsichtigen Erhitzen der Nitrate des Quecksilbers als gelblich-rothes krystallinisches Pulver. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung eines Mercurisalzes mit Kaliumlauge als orangegelbes amorphes Pulver. Es färbt sich beim Erhitzen zinnoberroth und dann violettschwarz und zerfällt in der Glühhitze in Quecksilber und O. In Wasser ist es etwas löslich. Ein Hydroxyd des Quecksilberoxydes hat man bisher nicht dargestellt. — Das Quecksilberoxyd ist ein ziemlich stark basisches Oxyd. Es findet in der Medicin Anwendung.

### b. Sulfide.

**Mercurosulfid** oder **Quecksilbersulfür**: HgS, wird durch Fällung eines Mercurosalzes mit Schwefelwasserstoff als schwarzes Pulver erhalten. Es ist gerade so unbeständig wie das Mercurooxyd und zerfällt in gelinder Wärme in Quecksilber und Quecksilbersulfid.

**Quecksilbersulfid** oder **Mercurisulfid**: HgS, ist in zwei Modificationen bekannt, einer schwarzen amorphen und einer rothen krystallinischen.

a. Das schwarze amorphe Quecksilbersulfid wird entweder durch Fällung einer Quecksilbersalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder durch anhaltendes Zusammenreiben von Quecksilber mit der entsprechenden Menge von Schwefelpulver erhalten. Das Quecksilber vertheilt sich dabei in ganz feine Kügelchen und man hat erst noch ein Gemenge, dem sich mit Salpetersäure das Quecksilber entziehen lässt. Wenn man aber durch länger fortgesetztes Reiben, namentlich unter gelindem Erwärmen, die Einwirkung der beiden Körper auf einander unterstützt, tritt allmählig chemische Verbindung ein und es bleibt Quecksilbersulfid als schwarzes, sehr feines Pulver.

b. Das rothe Quecksilbersulfid ist der Zinnober, welcher sich auch natürlich theils in rothen durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen, theils in derben Massen von chochenillerother in's Graue verlaufender Farbe vorfindet. Künstlich kann man den Zinnober herstellen, indem man die schwarze Modification erhitzt; dann schmilzt sie, sublimirt und das Sublimat ist ohne Veränderung der Zusammensetzung roth und krystallisirt ähnlich dem natürlichen Zinnober. Auf nassem Wege entsteht Zinnober, wenn man die schwarze Modification oder deren Bestandtheile mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumsulfid zusammenstellt, mässig erhitzt oder bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend schüttelt. Durch den Einfluss dieser Lösung wird die rothe Modification ebenfalls hervorgebracht und das dabei entstehende Product ist häufig von noch schönerer Farbe und führt im Handel den Namen Vermillon. Der Zinnober färbt sich beim Erhitzen vorübergehend schwarz und gibt bei höherer Temperatur Quecksilberdämpfe und Schwefligsäureanhydrid.

Sowohl rothes als schwarzes Quecksilbersulfid werden weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen, aber von Salpetersalzsäure unter Bildung von Quecksilberchlorid leicht aufgelöst. — Beide Modificationen finden beschränkte medicinische Anwendung; der Zinnober dient ausserdem als Malerfarbe.

### c. Salze.

Die Mercurosalze sind grösstentheils farblos und in Wasser löslich; die löslichen röthen Lackmus und schmecken unangenehm metallisch. Mit viel Wasser zerfallen einige in sich abscheidende gelbe basische Salze und in gelöst bleibende saure. Reducirende Körper, wie Schwefligsäureanhydrid, phosphorige Säure, Zinnchlorür, Kupfer und andere positivere Metalle scheiden daraus das Metall ab.

Die Quecksilbersalze oder Mercurisalze sind meistens farblos, in Wasser löslich, reagiren in ihren Lösungen sauer und schmecken widrig metallisch. Auch von den Quecksilbersalzen werden einige durch viel Wasser in unlösliche gelbe basische und in lösliche saure Salze zersetzt. Gegen Reductionsmittel verhalten sie sich wie die Mercurosalze, in welche sie durch Behandlung

mit metallischem Quecksilber auch übergeführt werden können. Einige derselben zeigen eine grosse Neigung, Doppelsalze hervorzubringen.

**Mercurochlorid** oder **Quecksilberchlorür**: $HgCl_2$, auch Calomel genannt, findet sich als Quecksilberhornerz. Man erhält es durch Fällung einer Auflösung von Mercuronitrat mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlags in Form eines schweren, sehr feinen, gelblichweissen Pulvers. Gewöhnlich stellt man es in Fabriken im Grossen auf trocknem Wege dar, indem man Quecksilbersulfat mit der gleichen darin enthaltenen Menge Quecksilber und der nöthigen Menge Natriumchlorid zusammenreibt und das Gemenge erhitzt. Es sublimirt dabei Mercurochlorid in schweren, gelblichweissen, am Bruche glänzenden fasrigen Massen, welche aus quadratischen Prismen bestehen:

$$HgSO_4 + Hg + 2NaCl = N_2SO_4 + HgCl_2$$

Mercurisulfat. Quecksilber. Natriumchlorid. Natriumsulfat. Mercurochlorid.

Das Sublimat kocht man, nachdem es vorher fein gepulvert worden, mit Alkohol aus, um jede Spur anhängenden Quecksilberchlorids zu entfernen.

Das Mercurochlorid ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, doch wird es von Salzsäure langsam in Quecksilberchlorid und Metall zersetzt und dadurch grau. Von Lösungen der Alkalihydroxyde und Ammoniak wird es durch Abscheidung von Mercurooxydul geschwärzt. In der Hitze verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen, wobei ein Theil in Quecksilberchlorid und Quecksilber zerlegt wird. Auch im Lichte erleidet es dieselbe Zersetzung, wobei es sich grau färbt. Auch wenn es bei Gegenwart von Luft mit Wasser und noch leichter mit Lösungen der Alkalichloride gekocht wird, verwandelt es sich in Quecksilberchlorid. Diese langsame Zersetzung in Chlorid scheint seine Wirkung als Arzneimittel, als welches es häufig verwendet wird, zu bedingen.

**Quecksilberchlorid** oder **Mercurichlorid**: $HgCl_2$, gewöhnlich Aetzsublimat oder Sublimat genannt, wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure sowie durch Auflösen von Quecksilber oder Quecksilbersulfid in Salpetersalzsäure erhalten. Es wird in Fabriken auf trocknem Wege dargestellt durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilbersulfat und Natriumchlorid:

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2$$

Quecksilbersulfat. Natriumchlorid. Natriumsulfat. Quecksilberchlorid.

Es bildet in diesem Zustande eine weisse, durchscheinende, grobkörnige Masse. Im Gegensatze zum Mercurochlorid löst es sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol und auch in Aether. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in langen Prismen des rhombischen Systems; beim Erwärmen schmilzt es und verdampft leichter als Mercurochlorid. Das Quecksilberchlorid verbindet sich mit anderen Metallchloriden, namentlich mit den Alkalichloriden,

zu löslichen krystallisirbaren Doppelsalzen. Es schmeckt scharf metallisch und ist die giftigste Quecksilberverbindung; Eiweiss gibt mit Quecksilberchlorid eine unlösliche Verbindung und dient daher in Vergiftungsfällen mit Sublimat als Gegengift. Die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf Eiweiss macht dasselbe auch brauchbar, um anatomische Präparate, Thierbälge u. s. w. vor der Fäulniss zu bewahren, was dadurch geschieht, dass man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet. Ausserdem dient es als innerlich und äusserlich angewandtes Heilmittel und zur Darstellung verschiedener Quecksilberpräparate.

**Mercurojodid** oder **Quecksilberjodür**: $HgJ_2$, lässt sich durch Fällen von Mercuronitrat durch Kaliumjodid darstellen. (Ein Ueberschuss von Kaliumjodid ist zu vermeiden, da es durch denselben zu Quecksilberjodid und Quecksilber zersetzt wird). Es ist ein gelbgrünes, in Wasser und Weingeist unlösliches, beim Erhitzen sowie im Lichte in Quecksilberjodid und Quecksilber zerfallendes Pulver. — Es wird als Heilmittel angewandt.

**Quecksilberjodid** oder **Mercurijodid**: $HgJ_2$, wird durch Versetzen einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid erhalten. Es ist ein feurigrothes Pulver, im Wasser nicht löslich, wohl aber im Alkohol und in den Lösungen von Quecksilberchlorid oder Kaliumjodid, daher auch bei der Darstellung durch gegenseitigen Austausch keiner der beiden Körper im Ueberschuss sein darf. Beim Erhitzen wird es gelb, schmilzt und sublimirt leicht mit gelber Farbe in rhombischen Krystallen. Mit einem Glasstabe etc. berührt, wird das gelbe Sublimat roth, und das Rothwerden pflanzt sich allmählig durch das Ganze fort, wobei aber neben der Farbenveränderung noch eine Krystallveränderung einhergeht, indem die rothe Modification ein Aggregat kleiner Krystalle des quadratischen Systems ist. Das Salz ist also dimorph. — Es wird in der Medicin angewendet.

**Quecksilbercyanid** oder **Mercuricyanid**: $HgCy_2$, entsteht beim Auflösen von Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure, oder beim Kochen des Oxyds mit Wasser und Berlinerblau. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in quadratischen Prismen. Seine Zerlegung beim Erhitzen in Quecksilber und Cyan dient, wie bemerkt, zur Darstellung des letzteren.

**Mercurosulfat** (Schwefelsaures Quecksilberoxydul): $HgSO_4$, wird beim gelinden Erhitzen von Schwefelsäure mit überschüssigem Quecksilber oder durch Fällen einer Lösung von Mercuronitrat mit Natriumsulfat erhalten. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver.

**Quecksilbersulfat** oder **Mercurisulfat** (Schwefelsaures Quecksilberoxyd): $HgSO_4$, bildet sich beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Quecksilber bis zur Trockne. Es ist eine weisse feste Krystallmasse, welche durch heisses Wasser zerlegt wird und ein citrongelbes Pulver von Drittelanhydrosulfat: $Hg_3\left\{\begin{matrix}O_2\\SO_4\end{matrix}\right.$, hinterlässt.

**Mercuronitrat** (Salpetersaures Quecksilberoxydul): $Hg(NO_3)'_2$, entsteht bei der Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber. Es bildet mit 2 Molec. Wasser grosse farblose monokline Krystalle, welche von wenig Wasser unverändert aufgenommen werden. Durch viel kaltes Wasser wird Halbnitrat: $Hg\left\{\begin{matrix}(OH)'\\(NO_3)'\end{matrix}\right.$, als hellgelbes Pulver abgeschieden. Behandelt man das normale Salz mit sehr wenig siedendem Wasser, so löst es sich vollständig auf, beim Erkalten aber scheiden sich glänzende, trikline Prismen von Dreifünftelnitrat: $Hg_5\left\{\begin{matrix}(OH)'_4\\(NO_3)'_6\end{matrix}\right.$ ab.

Bleibt verdünnte Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Zeit in Berührung, so überkleidet letzteres sich anfangs mit Krystallen des normalen Salzes. Diese verschwinden allmählig und an ihre Stelle treten grosse farblose rhombische Prismen von Zweidrittelnitrat: $Hg_3\left\{\begin{matrix}(OH)'_2\\(NO_3)'_4\end{matrix}\right.$. In Salpetersäure-haltigem Wasser löst sich das Salz. Die Lösung oxydirt sich allmählig und um dies zu vermeiden, setzt man zu derselben metallisches Quecksilber hinzu, das jede Spur von gebildetem Quecksilbernitrat wieder in Mercuronitrat zurückverwandelt.

Die Lösung des Salzes wird als Beize der Haare (Secretage) bei der Hutfabrikation und als sogenanntes Quickwasser bei der Feuerversilberung und Feuervergoldung benutzt.

**Quecksilbernitrat** oder **Mercurinitrat** (Salpetersaures Quecksilberoxyd): $Hg(NO_3)'_2$, bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in überschüssiger erwärmter Salpetersäure. Aus der gesättigten stark sauren Lösung des Salzes scheidet sich beim Erkalten nur eine zerfliessliche Krystallmasse ab. Beim Abdampfen der sauren Lösung und raschem Abkühlen erhält man deutliche nadelförmige Krystalle von Halbnitrat: $Hg\left\{\begin{matrix}(OH)'\\(NO_3)'\end{matrix}\right. . aq.$ Dieses sowie das normale Salz werden durch Wasser in gelbes Drittelnitrat: $Hg_3\left\{\begin{matrix}(OH)'_4\\(NO_3)'_2\end{matrix}\right.$ übergeführt. Es erleidet dieselbe Anwendung wie das Mercuronitrat.

**Quecksilberammoniumverbindungen.** Tritt Ammoniak in Wechselwirkung mit Quecksilberverbindungen, so entstehen Verbindungen eigener Art, in welchen Ammonium angenommen werden kann, dessen H ganz oder zum Theil durch Hg oder Hg ersetzt ist. Die wichtigeren dieser Substanzen sind folgende:

Quecksilberammoniumchlorid: $\left.\begin{matrix}Hg\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$, entsteht beim Fällen von Quecksilberchlorid durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak. Es bildet ein weisses, ziemlich leichtes, in Wasser unlösliches Pulver, welches unter dem Namen weisser Präcipitat als Heilmittel angewandt wird.

Mercuroammoniumnitrat: $\left.\begin{matrix}Hg\\H_2\end{matrix}\right\}N(NO_3)'$, erhält man, wenn sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit allmählig unter Umrühren und in der Kälte zu einer schwachen Lösung von Mercuronitrat gefügt wird. Es ist ein schwarzgraues Pulver, das unter dem Namen Mercurius solubilis Hahnemanni als Heilmittel Anwendung findet.

Leitet man trocknes Ammoniakgas bei niedriger Temperatur und Ausschluss des Lichtes über Quecksilberoxyd, so entsteht gelbes Diquecksilberammoniumhydroxyd: $\left.\begin{matrix}H\\Hg_2N\end{matrix}\right\}O . aq.$, welches durch Erwärmen das Wasser verliert und schliesslich in Wasser und braunes Diquecksilberammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}Hg_2N\\Hg_2N\end{matrix}\right\}O$, zerfällt. Letzteres explodirt leicht und geht bei längerer Einwirkung von Ammoniak bei 100° in Triquecksilberdiamin: $Hg_3N_2$ über.

V. Legirungen. Die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen nennt man Amalgame. Eine Reihe von Metallen (Kalium, Natrium, Zinn, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Gold u. a.) mengen sich rasch mit dem Quecksilber und bilden bei vorwal-

tendem Quecksilber flüssige oder breiartige, bei Vorwiegen der anderen Metalle feste Amalgame. Eisen, Platin und manche andere Metalle verbinden sich sehr träge und schwierig mit demselben und man stellt ihre Amalgame am bequemsten durch Fällen von deren Salzen mit Kalium- oder Natriumamalgam dar. In der Hitze werden die Amalgame zersetzt und das Quecksilber verflüchtigt sich vollständig.

In technischer Beziehung wichtig ist nur das Zinnamalgam, das als Spiegelbeleg dient. Einige Amalgame (Silber-, Cadmium-, Kupferamalgam) bleiben längere Zeit nach ihrer Anfertigung weich und knetbar. Sie erstarren endlich und dienen zum luftdichten Verschluss von Röhren, sowie zum Plombiren der Zähne.

VI. Erkennung. Die Lösungen der Mercurosalze und der Quecksilber- oder Mercurisalze geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Ammoniumsulfid und kochender Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Kalium- und Natriumhydroxyd bringen in den Mercurosalzen einen schwarzen, aus Mercurooxyd bestehenden Niederschlag hervor, der sich aber fast augenblicklich in Quecksilber und Quecksilberoxyd verwandelt. In den Quecksilbersalzen bewirken sie einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd. Ammoniak schlägt aus den Mercurosalzen schwarze, aus den Quecksilbersalzen weisse Quecksilberammoniumverbindungen nieder. Salzsäure und lösliche Chloride bewirken in den Mercurosalzen einen weissen Niederschlag von Mercurochlorid. Quecksilbersalze dagegen werden von diesen Reagentien nicht verändert. Ein Kupferstreifen bedeckt sich beim Eintauchen in eine Quecksilberlösung mit Quecksilber und erscheint nach gelindem Reiben mit Wolle, Papier u. dgl. silberweiss, metallglänzend. — Alle Quecksilberverbindungen geben, wenn man sie mit trocknem Natriumcarbonat gemengt in einem trocknen Probirglase erhitzt, metallisches Quecksilber, welches sich oberhalb der erhitzten Stelle als graues Sublimat anlegt und durch Reiben mit einem Glasstabe sich zu Kügelchen vereinigen lässt.

VI. Entdeckung. Das Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt, jedoch ist es später als Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen bekannt geworden. Der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewandt und auch der Aetzsublimat und der Calomel sind schon seit langer Zeit bekannt.

## Thallium. Tl.

A. G. = 204; V. G. = 11,85.

Das Thallium findet sich in sehr kleiner Menge in verschiedenen Mineralien, namentlich als Sulfid in vielen Schwefelkiesen und Zinkblenden, in Gestalt eines Salzes in der Mutterlauge der Nauheimer Soole, als Oxyd in einigen Braunsteinsorten u. s. w., ferners zu 17 Proc. im Crookesit, einem aus Thallium, Kupfer, Silber und Selen bestehenden schwedischen Mineral. Man gewinnt es aus dem Flugstaub, welcher sich beim Rösten thalliumhaltiger Kiese behufs der Schwefelsäuregewinnung bildet und in den Bleikammern ansammelt. Man kocht denselben mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt die filtrirte Lös-

ung mit Salzsäure und behandelt das ausgeschiedene Thalliumchlorid mit concentrirter erwärmter Schwefelsäure. Aus der Lösung des rückständigen Thalliumsulfats schlägt man dann das Thallium durch Zink metallisch nieder.

Das Thallium ist weiss mit einem Stich in's Bläulichgraue, sehr weich, geschmeidig und lässt sich leicht zu Draht ausziehen. Es schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich bei der Rothglühhitze. An der Luft oxydirt es sich sehr schnell, seinen Metallglanz verlierend, der aber sofort wiederkehrt, wenn man es in Wasser bringt, welches das den weissen Ueberzug bildende Hydroxyd auflöst. Am besten erhält man ihm seinen Metallglanz beim Aufbewahren in einer gesättigten, wässrigen Lösung des Thalliumhydroxydes oder Thalliumcarbonats. Es zersetzt Wasser selbst in der Siedehitze nicht, wird aber von Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure rasch aufgelöst, dagegen von Salzsäure nur langsam angegriffen, was seinen Grund in der Schwerlöslichkeit des Chlorides hat.

Der chemische Charakter des Thalliums ist ein höchst eigenthümlicher. Während es in vielen Beziehungen den Alkalimetallen sehr nahe steht und manche Verbindungen desselben die grösste Aehnlichkeit mit den analogen Kaliumverbindungen zeigen, schliesst es sich durch seine physikalischen Eigenschaften sowie durch seine Fällbarkeit durch Ammoniumsulfid und durch seine leichte Reducirbarkeit an das Blei und Silber an. — Die Verbindungen des Thalliums sind giftig.

**Thalliumoxydul**: $Tl_2O$, bildet sich auf dem Metall beim Liegen an der Luft. Es ist ein schwarzes Pulver, löst sich leicht in Wasser zu einer alkalischen und ätzenden Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten **Thalliumhydroxydul**: $Tl\,OH$, ausscheidet, welches so begierig wie Kaliumhydroxyd Kohlensäureanhydrid aus der Luft anzieht. Das Thalliumhydroxydul ist eine sehr kräftige Basis und liefert mit den meisten Säuren leichtlösliche Salze, welche zum Theil isomorph mit denen der Alkalimetalle sind, wie z. B. das Thalliumsulfat: $Tl_2SO_4$, welches einen dem Kaliumalaun täuschend ähnlichen Thalliumalaun und mit den Salzen der Metalle der Magnesiumgruppe Doppelsalze liefert, welche hinsichtlich der Formel und Krystallgestalt den betreffenden Doppelsalzen des Kaliums und Ammoniums genau entsprechen.

**Thalliumoxyd**: $Tl_2O_3$, entsteht beim Erhitzen des Metalls im O. Es ist ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver.

**Thalliumchlorür**: $Tl\,Cl$, wird durch Salzsäure aus den Lösungen anderer Thalliumsalze als weisser in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag gefällt. Mit Platinchlorid bildet es ein in Wasser unlösliches Doppelsalz: $\left.\begin{matrix}Tl_2\\Pt\end{matrix}\right\}Cl_6$. Behandelt man das Thalliumchlorür unter Wasser anhaltend mit Cl, so löst es sich und die Flüssigkeit enthält dann **Thalliumchlorid**: $Tl\,Cl_3$, welches beim Verdunsten mit 1 Mol. Wasser in farblosen Prismen krystallisirt.

**Thalliumsulfid**: $Tl_2S$, wird aus den Lösungen der Thalliumsalze durch Ammoniumsulfid gefällt. Es bildet einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen schwarzen Niederschlag, der sich an der Luft rasch zu Sulfat oxydirt.

Das Thallium färbt sowohl für sich als in seinen Verbindungen die Flamme grün und sein Spectrum zeigt eine einzige, scharf begrenzte grüne Linie, welches Verhalten zu seiner Entdeckung durch Crookes und Lamy 1861 geführt hat.

## § 56. Silbergruppe.

### Silber. Argentum. Ag.

(einwerthig).

Ag. G. = 108; V. G. = 10,5.

I. Vorkommen. Das Silber gehört zu den verbreitetsten Metallen. Man findet es gediegen, sowie verbunden mit S und Arsen oder Antimon in verschiedenen Mineralien, wie Silberglanz $Ag_2S$,

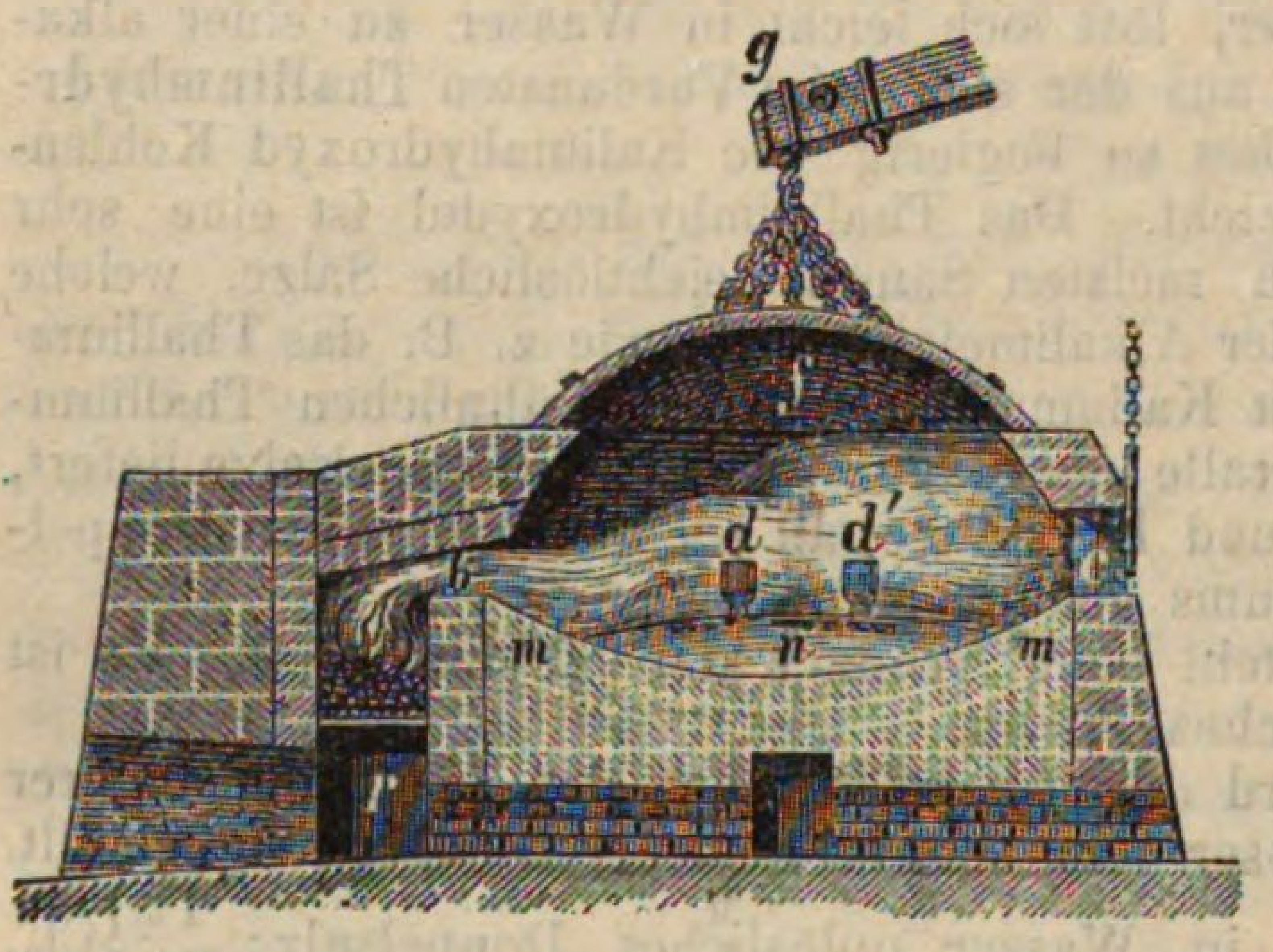
Rothgültigerz $Ag_3AsS_3$ oder $Ag_3SbS_3$, Sprödglaserz $Ag_5SbS_4$ Fahlerzen u. s. w. Ausserdem findet sich das Silber in kleinen Mengen in fast allem Bleiglanz und in den meisten schwefelhaltigen Kupfererzen.

II. Gewinnung. Die Methode der Silbergewinnung ist je nach der Natur der silberhaltigen Erze sehr verschieden.

1. Wie bereits erwähnt, findet sich in dem Bleiglanz häufig Silber, welches in das daraus dargestellte Blei (Werkblei) übergeht und aus diesem durch Abtreiben gewonnen werden kann. Dieses besteht darin, dass man das Blei auf eigens construirten Herden, den sogenannten Treibherden, unter Luftzutritt schmilzt, wobei der O der Luft das Blei in schmelzbares Bleioxyd verwandelt, welches als sogenannte Bleiglätte abfliesst, während das Silber unoxydirt zurückbleibt.

Fig. 97 zeigt die Einrichtung eines solchen Treibherdes. Die Flamme der Rostfeuerung r streicht über die Feuerbrücke b, den runden muldenförmig vertieften Herd n und gelangt durch einen Fuchs c aus dem Ofen. Nahezu rechtwinklig zur Richtung der Flamme neigen sich zwei Formen dd' in den Herd, welcher während des Processes durch eine von Eisenblech verfertigte, innen mit Thon ausgekleidete Haube f bedeckt ist. Durch einen Krahn g kann diese gehoben und seitwärts bewegt werden. Die Sohle m des Herdes wird aus festgestampftem Mergel gebildet, welcher dem flüssigen Metall eine poröse Unterlage bietet. Sobald das Blei eingesetzt und geschmolzen ist, bildet sich durch die Einwirkung des Gebläses eine Oxydschicht (Bleiglätte), welche schmilzt und theils durch eine den Formen dd' gegenüber befindliche Oeffnung (Glättgasse) abfliesst, theils von der porösen Herdmasse aufgesaugt wird. Die Bleiglätte kommt entweder als solche in den Handel oder wird durch Kohle reducirt, wobei man das sogenannte Frischblei erhält. Ist alles Blei oxydirt, so berstet die geschmolzene Oxydschicht und lässt die glänzende weisse Oberfläche des Silbers durchblicken (der Silberblick), welche Erscheinung das Ende der Operation anzeigt.

Fig. 97.




Ist das Blei arm an Silber, so wird es einem vorbereitenden Verfahren unterworfen, welches nach seinem Erfinder das Pattinson'sche Verfahren genannt wird. Dieses gründet sich darauf, dass geschmolzenes silberhaltiges Blei beim langsamen Erkalten Krystalle abscheidet, die einen geringeren Silbergehalt zeigen als das noch flüssig gebliebene Metall. Zur Ausführung des Verfahrens wendet man ein System von grossen gusseisernen, mit selbstständiger Feuerung versehenen Kesseln an, von denen 13 in einer Reihe aufgestellt sind. Man beginnt in dem mittelsten durch Einschmelzen und Krystallirenlassen, schöpft die Krystalle in einen Nebenkessel, das noch flüssige Blei in den auf der anderen Seite befindlichen, setzt das Verfahren in dem mittleren Kessel mit neuen Quantitäten fort und füllt so nach und nach die ganze Reihe, wonach in dem letzten Kessel nach einer Seite sich silberarmes Kaufblei, nach der andern Seite silberreiches Werkblei sammelt, welches letztere, wenn es 1 Proc. Silber

enthält, der Treibarbeit unterworfen wird. Man kann auf diese Weise das Silber noch mit Vortheil aus Werkblei ausziehen, selbst wenn dasselbe nur $^1/_{100}$ Procent enthält.

Das Silber kann aus dem Werkblei auch dadurch gewonnen werden, dass man dasselbe mit etwa 5 Proc. Zink zusammenschmilzt und nach gehörigem Umrühren so lange stehen lässt, bis sich das Zink oben abgeschieden hat. Das Zink bildet mit Blei keine Legirung, nimmt aber aus demselben alles Silber auf. Das Zink wird von dem Silber durch Destillation geschieden.

2. Die in Europa, namentlich im Harze und Erzgebirge, vorkommenden Silbererze sind kupferhaltig. Man erhält aus denselben das Silber, indem man durch Rösten und Schmelzen ähnlich wie bei der Gewinnung des Kupfers einen Kupferstein, d. h. ein Gemisch von Silbersulfid, Kupfersulfid, Eisensulfid u. s. w. darstellt, welchen man in einem Flammenofen röstet, wobei die Schwefelmetalle in Sulfate übergeführt werden. Durch stärkere Hitze sucht man die Sulfate des Kupfers und Eisens zu zersetzen und in reine Oxyde zu verwandeln, während das Silbersulfat, dessen Zersetzung eine höhere Temperatur erfordert, sich erhält und mit Wasser ausgezogen wird. Aus dieser Auflösung fällt man das Silber durch Kupfer. Dieses und ähnliche Verfahren nennt man Extractionsverfahren.

3. In Mexiko und in Südamerika, in Ländern, wo das Brennmaterial selten ist, gewinnt man das Silber aus den Erzen in der Kälte durch das sogenannte Amalgamationsverfahren. Man mischt die mit Wasser äusserst fein gemahlene Erzmasse mit Kochsalz, später mit geröstetem Kupferkies, sogenanntem Magistral, dessen Wirkung auf seinem Gehalte an Kupfersulfat beruht, und setzt sodann nach und nach Quecksilber hinzu. Aus dem Kochsalze und dem Kupfersulfat entstehen Natriumsulfat und Kupferchlorid. Letzteres gibt einen Theil seines Cl an das Silber ab, und es entsteht Cuprochlorid und Silberchlorid, welches in der überschüssigen Kochsalzlösung gelöst bleibt. Das Quecksilber zersetzt das Silberchlorid unter Bildung von Mercurochlorid und Silberamalgam. Letzteres wird der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber übergeht und wieder benutzt werden kann, während das Silber zurückbleibt.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe Silber wird durch Feinbrennen gereinigt. Dies geschieht durch eine Art Abtreibung, indem das unreine Silber mit der 10—20fachen Menge Blei zusammengeschmolzen und nun abgetrieben wird, wobei das Silber nahezu völlig rein als Feinsilber zurückbleibt.

Chemisch reines Silber erhält man aus dem stets mit Kupfer legirten verarbeiteten Silber (Münzen) dadurch, dass man jenes in Salpetersäure auflöst und das Silber mittelst Salzsäure oder Natriumchlorid als Silberchlorid fällt. Das gut ausgewaschene Silberchlorid wird durch Zink oder Eisen in Berührung mit verdünnter Salzsäure oder durch Schmelzen mit Alkalicarbonat zu metallischem Silber reducirt (siehe Silberchlorid).

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Silber besitzt die weisseste Farbe und den stärksten Glanz unter allen Metallen, krystallisirt in den Formen des regulären Systems, ist weicher als

Kupfer, aber härter als Gold und nach dem Gold das hämmerbarste und ductilste Metall. Es ist der beste Leiter für Wärme und Electricität. Der Schmelzpunkt des Silbers (1022°) ist niedriger als jener des Kupfers und Goldes. Im flüssigen Zustande zeigt es die Erscheinung des Spratzens wie das Kupfer; durch geringe Beimengungen von Kupfer oder Gold verliert das Silber diese Eigenschaft. In starker Weissglühhitze verflüchtigt es sich. Das Silber bleibt in trockner und feuchter Luft sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Hitze vollkommen blank, nur in schwefelwasserstoffhaltiger Luft läuft es unter Bildung von Silbersulfid gelb bis braun an. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte und von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme zu Silbersalzen aufgelöst. Von den Hydroxyden und Nitraten der Alkalimetalle wird das Silber in der Hitze nicht angegriffen, daher man zum Schmelzen dieser Körper in Laboratorien Schalen von reinem Silber anwendet. Sonst wird reines (feines) Silber selten verwendet, da es sehr weich und somit einer raschen Abnützung unterworfen ist. Zu Münzen, Gegenständen des Haushaltes und des Luxus dient in der Regel eine Legirung von Silber mit Kupfer.

Das Silber zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen. Seine Verbindungen sind den entsprechenden Verbindungen der Alkalimetalle analog zusammengesetzt und sind mit denselben grossentheils isomorph. Es unterscheidet sich von den Alkalimetallen hauptsächlich dadurch, dass seine Verbindungen mit Ausnahme des Silbernitrats sämmtlich in Wasser schwer löslich (Sulfat) oder ganz unlöslich sind und dass es aus seinen Verbindungen leicht zu reduciren ist.

IV. Verbindungen. Alle Silberverbindungen lösen sich mit Ausnahme des Silbersulfids in Ammoniakflüssigkeit auf. Die löslichen Silberverbindungen sind giftig; als Gegengift dient Kochsalz.

## a. Oxyde.

Mit O bildet das Silber drei Verbindungen:

$Ag_4O$ Silberoxydul;
$Ag_2O$ Silberoxyd;
$AgO$ Silbersuperoxyd.

Das Silberoxydul ist ein schwarzes Pulver, welches sehr unbeständig ist und leicht in Silber und Silberoxyd zerfällt.

**Silberoxyd**: $Ag_2O$, wird durch Fällung einer Lösung von Silbernitrat mit Natriumlauge als braunes, schweres Pulver erhalten. Eigentlich müsste sich Silberhydroxyd: AgOH, bilden; dieses ist jedoch unbeständig, es entsteht deshalb nur das Anhydrid.

$$\underset{\text{Silbernitrat.}}{2\,AgNO_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd.}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Natriumnitrat.}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Silberoxyd.}}{Ag_2O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Das Silberoxyd zersetzt sich im Lichte und in schwacher Glühhitze in Silber und O. Es löst sich in geringer Menge in

Wasser und ertheilt ihm basische Reaction und metallischen Geschmack. Es ist ein stark basisches Oxyd, welches sich mit den schwächsten Säuren vereinigt, aber auch die stärksten Säuren vollständig neutralisirt.

Das Silberoxyd verwandelt sich in Berührung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in eine schwarze explodirende Verbindung, das sogenannte Knallsilber, dessen Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist; wahrscheinlich ist seine Formel $2NH_3$, $Ag_2O$. Es explodirt durch Reiben, Stoss, zuweilen schon durch die leiseste Berührung, selbst unter einer Flüssigkeit mit der furchtbarsten Gewalt.

**Silbersuperoxyd**: $AgO$, bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber und scheidet sich als schwarze Masse bei der Electrolyse wässriger Lösungen der Silbersalze am positiven Pole ab. Es zerfällt schon bei gelindem Erwärmen in seine Bestandtheile.

### b. Sulfide.

**Silbersulfid**: $Ag_2S$, findet sich als Silberglanz in grauschwarzen, glänzenden Krystallen des regulären Systems. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Silber und S, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Verwandtschaft des Silbers zum S ist so gross, dass Schwefelwasserstoff selbst von dem Metalle unter Schwarzfärbung des letzteren zersetzt wird, und dass Löffel oder andere Geräthe von Silber in Berührung mit manchen schwefelhaltigen Speisen, wie gewissen Fischen, Eiern etc. gelb bis braun werden.

Das Silbersulfid verbindet sich mit negativen Metallsulfiden, namentlich mit Arsen- und Antimonsulfür zu Sulfosalzen. Mehrere dieser Salze kommen natürlich vor und bilden wichtige Silbererze, so beispielsweise die folgenden: lichtes Rothgültigerz: $Ag_3AsS_3$, dunkles Rothgültigerz: $Ag_3SbS_3$, Miargyrit: $AgSbS_2$, Sprödglaserz: $Ag_5SbS_4$, und die verschiedenen Fahlerze, welche Sulfarsenite und Sulfantimonite des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Bleis, Eisens und Zinks sind.

### c. Salze.

Die Silbersalze sind zum Theil in Wasser löslich, die wässrigen Lösungen röthen Lakmus nicht und schmecken unangenehm metallisch. Sie sind ganz besonders durch die Leichtigkeit charakterisirt, mit der sie unter Abscheidung von Silber zersetzt werden. Schon das Licht bewirkt unter Schwärzung eine theilweise Reduction; ferner scheiden P, unterphosphorige Säure, Schwefligsäureanhydrid, Ferro- und Stannosalze, die positiven Metalle und viele organische Verbindungen aus den Silbersalzen metallisches Silber ab.

**Silberchlorid** oder **Chlorsilber**: AgCl, findet sich als Hornsilber (Silberhornerz) in meist sehr kleinen regulären Krystallen. Künstlich erhält man es durch Zersetzung eines gelösten Silbersalzes mit Salzsäure oder einem löslichen Metallchlorid als weissen, käsigen, im Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher getrocknet ein weisses Pulver liefert. Es schmilzt noch unter der Glühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine durchscheinende, farblose, hornartige Masse bildet; in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich. Es ist im Wasser unlöslich, etwas löslich in den Lösungen der Alkalichloride und in concentrirter Salzsäure, leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit und in den Lösungen von Natriumhyposulfit und Kaliumcyanid. Durch Verdampfen der ammoniakalischen oder chlorwasserstoffsauren Lösungen erhält man das Silberchlorid in Octaëdern. Am Lichte wird das Silberchlorid, besonders wenn man es den direkten Strahlen der Sonne aussetzt, sehr rasch zersetzt. Es färbt sich durch theilweise Reduction zunächst violett und dann schwarz. Das Silberchlorid wird leicht zu metallischem Silber reducirt, so durch Zink oder Eisen in Berührung mit säurehaltigem Wasser:

$$2\,AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2\,Ag;$$

durch Schmelzen mit Alkalicarbonat und Natriumchlorid. Der Zusatz von Natriumchlorid hat in diesem Falle den Zweck, die Schlacke leichter ablösbar zu machen.

$$2\,AgCl + K_2CO_3 = 2\,KCl + CO_2 + O + 2\,Ag.$$

Auch basische Lösungen von Rohr- oder Milchzucker bewirken die Reduction des Silberchlorides.

Das Silberchlorid dient zur sogenannten kalten Versilberung, sowie zur Darstellung von reinem Silber.

**Silberbromid** oder **Bromsilber**: AgBr, gleicht in den meisten Beziehungen dem Silberchlorid und wird wie dieses dargestellt. Es ist gelblichweiss, erleidet am Lichte, jedoch langsamer als Silberchlorid, Zersetzung, ist in Ammoniakflüssigkeit weniger löslich wie letzteres und krystallisirt bei der freiwilligen Verdampfung dieser Lösung nicht aus.

**Silberjodid** oder **Jodsilber**: AgJ, erhält man durch Fällen einer Lösung von Silbernitrat mit Kaliumjodid als einen gelblichen Niederschlag. Es schwärzt sich am Licht viel langsamer als Silber-Chlorid und -Bromid, ist in Ammoniakflüssigkeit fast unlöslich, wird aber leicht von Natriumhyposulfitlösung aufgenommen.

Silberjodid und in geringerem Grade auch Silber-Chlorid und -Bromid erlangen durch die Einwirkung des Sonnenlichtes die Fähigkeit, fein zertheiltes, metallisches Silber als festhaftende Schicht auf sich niederzuschlagen. Darauf beruht die Anwendung dieser Verbindungen in der Photographie.

**Silbercyanid** oder **Cyansilber**: AgCy, entsteht als ein weisser, käsiger, dem Silberchlorid ähnlicher Niederschlag, wenn die Lösung eines Silbersalzes mit der Lösung von Kaliumcyanid versetzt wird. Es ist unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniakflüssigkeit. In einer Lösung von Kaliumcyanid löst

es sich unter Bildung eines Doppelcyanides, Kaliumsilbercyanid: $\left.\begin{matrix}K\\Ag\end{matrix}\right\}Cy_2$, aus welcher Lösung das Silber weder durch Alkalien noch durch Metallchloride gefällt wird. Letztere Lösung dient zur Versilberung auf galvanischem Wege.

**Silbersulfat** (Schwefelsaures Silberoxyd): $Ag_2SO_4$, entsteht unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid bei Einwirkung von erwärmter Schwefelsäure auf Silber. Es ist in Wasser schwer löslich und fällt desshalb als ein krystallinisches Pulver auf Zusatz von concentrirteren Sulfatlösungen aus der Lösung von Silbernitrat nieder.

**Silbernitrat** (Salpetersaures Silberoxyd): $AgNO_3$, wird in den Laboratorien meist aus Silbermünzen dargestellt, indem man in der oben angegebenen Weise erst reines Silber herstellt und dieses in mässig verdünnter Salpetersäure löst. Aus der farblosen Lösung erhält man beim Abdampfen grosse, farblose, tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems, welche sehr ätzende Eigenschaften besitzen. Man kann das Salz auch zur Trockne eindampfen, schmelzen und auf eine Porzellanplatte ausgiessen, oder in einer kleinen schmiedeeisernen Form in Stäbchen giessen. Geschmolzen bildet es eine weisse Masse von krystallinischer Struktur und heisst in Stängelchenform Höllenstein.

Im Wasser ist es sehr leicht löslich und auch Alkohol nimmt es reichlich auf. Salz und Lösung zersetzen sich unter dem Einfluss des Lichtes, namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe, wie Staub u. s. w. Die Lösung des Silbernitrats schwärzt die Haut und alle organischen Stoffe. Die auf der Haut entstehenden Flecken kann man zum Verschwinden bringen, wenn man sie sogleich mit einer Lösung von Natriumhyposulfit oder Kaliumcyanid wäscht.

Das Silbernitrat wird als Höllenstein in der Chirurgie als Aetzmittel angewendet und findet in der Photographie eine sehr ausgedehnte Anwendung. Es wird ausserdem häufig zum Zeichnen der Wäsche benutzt (chemische Tinte oder Merktinte). Zu diesem Behufe löst man gleiche Theile arabisches Gummi und krystallisirtes Natriumcarbonat in dem doppelten Gewichte Wasser auf, tränkt mit dieser Lösung die zu beschreibenden Stellen der Wäsche, glättet dieselben nach dem Trocknen und schreibt darauf mit einer Lösung von 1 Th. Silbernitrat in 10 Th. Wasser. Setzt man die Schrift der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so wird sie schnell schwarz, indem durch das Natriumcarbonat Silbercarbonat zwischen den Fasern des Zeuges niedergeschlagen wird, welches vom Lichte zerlegt wird. Die Schriftzüge widerstehen dem gewöhnlichen Waschen und Bleichen, lassen sich aber dadurch entfernen, dass man sie in Chlorwasser taucht, bis sie weiss sind und dann zuerst mit reinem, dann in ammoniakalischem Wasser wäscht.

**Photographie** (Lichtbildnerei). Die Silberverbindungen, namentlich Silber-Chlorid, -Bromid und -Jodid, werden, wie bereits erwähnt, am Lichte zersetzt und besitzen dann die Fähigkeit, feinvertheilte Metalle und andere Stoffe anzuziehen. Da dieses Vermögen der Einwirkung des Lichtes proportional ist, so kann es dazu benutzt werden, die durch die Camera obsurca hervorgebrachten Bilder zu fixiren.

Das Verfahren bei der Erzeugung der Lichtbilder, wie es jetzt üblich ist, zerfällt in mehrere Operationen, welche wir hier kurz beschreiben wollen.

Man übergiesst eine sorgfältig gereinigte Glasplatte mit Collodium, das 1 Proc. Kaliumjodid gelöst enthält, und lässt durch Neigen der Platte das überschüssige Collodium abfliessen. Nach wenigen Augenblicken ist die Collodiumschicht trocken, worauf die Platte sensibilisirt, d. h. in eine Lösung von 1 Th. Silbernitrat in circa 10 Th. Wasser (das Silberbad) getaucht und nach ungefähr 2 Minuten wieder herausgezogen wird. Die Platte stellt alsdann eine mit Silberjodid und Silbernitrat imprägnirte Collodiumschicht dar und kommt in diesem Zustande in die Camera obsurca. Es ist dies, wie der Name sagt, ein dunkler Kasten, dessen eine Wand im Mittelpunkte eine kleine Oeffnung mit einer Sammellinse hat, während die diesem gegenüberliegende Wand durch eine mattgeschliffene Glasplatte gebildet wird. Wirft man ein schwarzes Tuch, um die äusseren Lichtstrahlen abzuhalten, über den Kopf des Beobachters und den hinteren Theil der Camera obscura, so wird man auf der mattgeschliffenen Glastafel ein umgekehrtes Bild der Gegenstände sehen, denen die vordere Oeffnung zugekehrt ist. Wird nun die sensibilisirte Platte an die Stelle der mattgeschliffenen Glasplatte gebracht und eine Zeit lang (10—40 Secunden) belichtet (exponirt), so wird das Silberjodid an den Lichtstellen des Bildes zersetzt, an den Schattenstellen dagegen bleibt es je nach der Intensität des Schattens mehr oder minder unverändert. Das auf der Platte erzeugte Bild ist unsichtbar und erscheint erst, wenn dieselbe im dunklen Zimmer mit einer Lösung von 5 Th. reinem Eisenvitriol, 3 Th. Eisessig, 4 Th. Alkohol und einem Tropfen Schwefelsäure in 120 Th. Wasser übergossen wird. Der Eisenvitriol mischt sich mit der an der Platte hängenden Silberlösung und bewirkt einen Niederschlag von körnig pulvrigem Silber, der sich an die belichteten Stellen der Silberjodidschicht legt und dadurch das Bild sichtbar macht (der Hervorrufungs- oder Entwicklungsprozess). Das so sichtbar gewordene Bild, welches aus lauter einzelnen Silberkörnchen besteht (ebenso wie eine Bleistiftzeichnung aus lauter einzelnen Graphitkörnchen), wird nun gewaschen und mit einer Lösung von 1 Th. Silbernitrat in 40 Th. Wasser, zu der man im Augenblick des Gebrauches ein gleiches Volumen einer Lösung von 2 Th. Citronensäure und 5 Th. Pyrogallussäure setzt, übergossen; es bildet sich abermals ein pulveriger Silberniederschlag, der sich an die bereits vorhandenen Conturen des Bildes anlegt und dieses schwärzer macht (der Verstärkungsprozess). Die Collodiumschicht wird mit Wasser gewaschen, dann durch wiederholtes Uebergiessen mit einer Lösung von Natriumhyposulfit (1 Th. Salz in 2 Th. Wasser) alles Silberjodid entfernt und dadurch das Bild haltbar gemacht (das Fixiren). Schliesslich wird durch Waschen mit Wasser alles Lösliche entfernt, die Platte an der Luft getrocknet und das Bild mit einem durch Auflösen von 1 Th. Damargummi in 60 Th. Benzin dargestellten Firniss überzogen, um die leicht verletzbare Collodiumschicht gegen Beeinträchtigungen zu schützen. Das so erhaltene Bild heisst ein negatives, weil die Schatten hell und die Lichter dunkel erscheinen.

Aus dem negativen Bilde werden durch Copiren positive Bilder erzeugt. Zu diesem Behufe taucht man gutes, glattes Papier in eine Auflösung von Eiweiss in Wasser, der etwas Kochsalz zugesetzt ist, lässt es nach dem Trocknen mit einer Seite auf einer concentrirten Lösung von Silbernitrat einige Minuten schwimmen und trocknet es abermals. Die so mit Silberchlorid und Silbernitrat imprägnirte Seite des Papiers wird hierauf mit dem Negativ bedeckt dem Lichte ausgesetzt. Das Licht scheint alsdann durch alle durchsichtigen Partien des Negativs und färbt das darunter liegende Papier braun, während die unter den undurchsichtigen Theilen des Negativs liegenden Papierstellen farblos bleiben; auf diese Weise entsteht ein Bild, auf welchem die Lichtstellen hell und die Schatten dunkel sind, und welches im Gegensatz zum negativen Bild das positive Bild genannt wird. Nachdem das Licht hinreichend gewirkt hat, wird das Bild mit Wasser gewaschen, in eine sehr verdünnte Auflösung von Goldchlorid gethan, wodurch es dunkler und zwar schwarz gefärbt wird, und endlich in eine Lösung von Natriumhyposulfit gelegt und so fixirt. Von demselben Negativ können unzählige Positivs angefertigt werden.

V. Legirungen. Unter den Legirungen des Silbers ist die mit Kupfer die wichtigste, weil das Silber fast stets in dieser Verbindung verarbeitet wird.

Die beiden Metalle lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Die Gemische sind stets härter, als reines Silber, dehnbar, hell klingend, stark glänzend, sehr politurfähig und je nach dem Verhältniss von Silber und Kupfer von weisser bis blasskupferrother Farbe. Bei nicht mehr als $^1/_8$ Kupfergehalt sind die Legirungen noch weiss.

Der Silbergehalt oder Feingehalt der Silberlegirungen wurde früher nach Mark, Loth und Grän berechnet und durch das Wort „löthig“ ausgedrückt. Eine Mark hatte nämlich 16 Loth, das Loth 18 Grän, und z. B. eine Legirung von 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer war zwölflöthiges Silber. Jetzt wird der Feingehalt der Legirung durch pro mille ausgedrückt, d. h. es wird angegeben, wie viel Silber in 1000 Th. der Legirung enthalten ist. Silber von $\frac{900}{1000}$ Feingehalt ist demnach solches, welches in 1000 Th. 900 Th. Silber und 100 Th. Kupfer enthält.

Zur Anfertigung der Münzen werden Silber und Kupfer in dem gewünschten Verhältniss zusammengeschmolzen, die Legirung in eiserne Formen zu Zainen ausgegossen, diese zur erforderlichen Dicke ausgewalzt und mittelst eines Durchstosses in Scheiben von der Grösse der Münze verwandelt. Nachdem sie gewogen (justirt) worden, erhalten sie zwischen gussstählernen Stempeln die Prägung. Das Gewicht einer Münze heisst Schrot, der Feingehalt das Korn. Letzteres ist gesetzlich geregelt. So haben die deutschen Markstücke, die österreichischen Gulden und französischen Franken einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$. Remedium nennt man die gesetzlich zulässige Abweichung von Schrot und Korn. Das Remedium darf im Feingehalt höchstens 3 Tausendstel, im Gewicht höchstens 4 Tausendstel betragen.

Zu Verfertigung von Silbergeräthen und Schmucksachen verwendet man Legirungen von $\frac{720}{1000}$ bis $\frac{950}{1000}$ Feingehalt, worüber der gesetzliche Stempel Auskunft gibt. *)

Der Oberfläche von verarbeitetem kupferhaltigem Silber kann das Ansehen reinen Silbers und ein höherer Glanz durch das sogenannte Weisssieden ertheilt werden. Dieses besteht darin, dass man die Legirung bis zur Rothgluth erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydirt, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure kocht, wobei das Kupferoxyd sich auflöst. Nach dem Weisssieden ist die Oberfläche natürlich matt, weil die Silbertheilchen gewissermassen von einander getrennt sind; durch Poliren wird sie aber leicht wieder glänzend.

---

*) In Bayern dürfen zu Silberwaaren Legirungen in jedem Mischungsverhältnisse verwendet werden, die Bezeichnung des Feingehaltes durch den Stempel ist aber nur zulässig, wenn dieselben einen Feingehalt von mindestens $\frac{800}{1000}$ haben.

Probiren der Silberlegirungen. Um den Feingehalt einer Silberlegirung annähernd zu bestimmen, macht man die Probe mit dem Strich. Man macht mit der Legirung, der Silberarbeit, einen Strich auf den sogenannten Probirstein (glattgeschliffenen Kieselschiefer) und daneben Striche mit den Probirnadeln (die letzteren sind Stifte aus verschiedenen genau angefertigten Legirungen von Silber und Kupfer) und beurtheilt nun nach der Aehnlichkeit des ersteren Strichs mit einem der letzteren, wie viel Silber die fragliche Legirung enthält.

Will man den Gehalt an Silber genauer kennen lernen, so wendet man die Probe auf nassem Wege, die Titrirmethode, oder die Probe auf trocknem Wege, die Kupellation an. Die Probe auf nassem Wege besteht darin, dass man die abgewogene Probe Silber in reiner Salpetersäure auflöst und das Silber durch allmählig zugetropfte Kochsalzlösung von gekanntem Salzgehalt niederschlägt. Die Anzahl der verbrauchten Volumtheile Kochsalzlösung gibt unmittelbar den Silbergehalt der Probe an (vergl. S. 286).

Die Kupellation, früher allgemein angewandt, jetzt aber durch die nasse Probe verdrängt, ist nichts weiters, als der Prozess des Abtreibens des Silbers im Kleinen. Die abgewogene Probe Silber wird mit dem mehrfachen Gewicht Blei in einem kleinen, aus Knochenerde gefertigten Näpfchen, Kupelle genannt, in einem Muffelofen zusammengeschmolzen; das entstandene Bleioxyd zieht sich mit dem Kupfer in die Kupelle, während das Silber zurückbleibt und seinem Gewichte nach bestimmt wird.

**Versilberung.** Gewisse Metalle und Metalllegirungen, wie Kupfer, Messing u. a., sowie Glas, werden zuweilen mit einer metallisch glänzenden Schicht von Silber überzogen, d. h. versilbert. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen.

Silberplattirung. Die Oberfläche der zu plattirenden Metallplatten wird durch Bestreichen mit einer Lösung von Silbernitrat zuerst oberflächlich versilbert, hierauf mit einer dünnen Silberplatte bedeckt und glühend zwischen Walzen gepresst.

Feuerversilberung. Die zu versilbernden Gegenstände werden an der Oberfläche durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure gereinigt und mit einer Lösung von Mercuronitrat (Quickwasser) bestrichen, wodurch ein Amalgam entsteht, auf welches ein Silberamalgam (1 Th. Silber und 8 Th. Quecksilber) mittelst einer messingenen Kratzbürste gleichmässig aufgetragen wird. Die Gegenstände werden alsdann bis zur vollständigen Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt, welche Operation man unter einem gut ziehenden Rauchfange vornimmt, um die für die Gesundheit schädlichen Quecksilberdämpfe abzuleiten.

Kalte Versilberung. Die wohlgereinigten Gegenstände werden mittelst eines Korkes mit einem feuchten Gemisch von 1 Th. Silberchlorid, 1 Th. Kochsalz, 3 Th. Kaliumcarbonat und 1 Th. Schlämmkreide eingerieben.

Nasse Versilberung. Bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Gegenstände in einer wässrigen Lösung von 16 Th. Kochsalz, 16 Th. Weinstein und 1 Th. Silberchlorid gekocht, bis die gewünschte Versilberung zum Vorschein kommt.

Galvanische Versilberung. Die galvanische Versilberung umgeht die gefährliche Einwirkung der bei dem Glühen des Amalgams sich entwickeln-

den Quecksilberdämpfe und gestattet zugleich die Stärke der Silberschicht beliebig und bequem zu regeln, wesshalb sie die angeführten Versilberungsarten fast ganz verdrängt hat. Man bringt die zu versilbernden Gegenstände in eine Lösung von 3 Th. Silbernitrat und 7,5 Th. Kaliumcyanid in 700 Th. destillirten Wassers, in welche noch ein Silberblech gebracht ist und verbindet die zu versilbernden Gegenstände mit dem negativen Pol, das Silberblech mit dem positiven Pol einer galvanischen Batterie. Die Versilberung findet nun in ähnlicher Weise statt, wie die Verkupferung.

Versilberung von Glas. Eine Versilberungsflüssigkeit für Glas erhält man, indem man 1 Th. Silbernitrat in 8 Th. destillirtem Wasser löst und diese Lösung in eine in's heftigste Sieden gebrachte Lösung von 0,8 Th. Kaliumnatriumtartrat (sog. Seignettesalz) nach und nach eingiesst, die Flüssigkeit erkalten lässt und dann filtrirt. Andrerseits löst man 1 Th. Silbernitrat in 8 Th. dest. Wasser und setzt zu dieser Lösung tropfenweise so lange Ammoniakflüssigkeit bis der anfänglich entstandene Niederschlag eben wieder zu verschwinden beginnt, setzt dann noch 96 Th. dest. Wasser zu und filtrirt. Mischt man die beiden Lösungen zu gleichen Raumtheilen und überschüttet oder füllt man mit dem Gemisch die vorher sorgfältig gereinigten Gläser, so bedecken sie sich alsbald mit einer festhaftenden, spiegelglänzenden Silberschicht, deren Dicke von der Dauer der Einwirkung abhängt. Durch nachträgliches Waschen, Trocknen und Ueberziehen mit einem Firniss gibt man dem Ueberzug Dauer. Man benutzt dieses Verfahren vorzugsweise zur Herstellung der Silberspiegel.

VI. Erkennung. Schwefelwasserstoff bringt in den Lösungen der Silbersalze einen schwarzen Niederschlag hervor, welcher in Ammoniumsulfid, in Kaliumcyanid und Ammoniak unlöslich ist, aber durch kochende Salpetersäure leicht in Silbernitrat verwandelt wird. Alkalihydroxyde geben einen braunen aus Silberoxyd bestehenden Niederschlag, der durch Ammoniak schwarz und explosibel wird. Ammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, aus neutralen Auflösungen Silberoxyd, löslich in überschüssigem Ammoniak; in sauren Auflösungen bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, da sich dann lösliche Doppelsalze bilden. Salzsäure und lösliche Chloride erzeugen einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, der sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber sehr leicht und vollständig in Ammoniak löst. (Unterschied von den Mercuro- und Bleisalzen). Unter dem Einflusse des Lichtes wird der Niederschlag erst violett, endlich schwarz. Eisen, Zink, Kupfer und andere Metalle fällen aus den Lösungen metallisches Silber. — Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, geben die Silberverbindungen ein geschmeidiges, glänzendes Metallkorn.

VII. Entdeckung. Das Silber sowie auch das Silbernitrat ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

## §. 57. Goldgruppe.

### Gold. Aurum. Au.

(dreiwerthig).

A. G = 197; V. G. = 19,5.

I. Vorkommen. Das Gold findet sich in mässiger Menge, jedoch sehr verbreitet in der Natur. Mit Ausnahme einiger Ver-

bindungen des Goldes mit Tellur, welche sich sehr spärlich vorfinden, findet sich das Gold nur gediegen, häufig mit Silber legirt, in manchen Gesteinen fein eingesprengt, namentlich im Quarz der älteren krystallinischen Felsarten. Durch Zerstörung der ursprünglichen Lagerstätten wird es in kleinen Körnchen oder Schüppchen von fliessendem Wasser mitgeführt und mit Gesteinresten an ruhigeren Stellen abgesetzt. Dieser Vorgang gab zur Bildung der Goldlager Veranlassung, und ist die Ursache, dass der Sand so vieler Flüsse goldhaltig ist. In kleinen Mengen findet sich das Gold in vielen Silber-, Blei- und Kupferzen.

II. Gewinnung. Die goldführenden Quarzmassen werden bergmännisch abgebaut, dann gepocht und die leichteren Quarztheilchen abgeschlämmt. Aus dem goldhaltigen Schuttlande und Sande gewinnt man das Gold ebenfalls durch Waschen. Das erhaltene Waschgold schmilzt man in Tiegeln ein, oder, wenn die Trennung des Goldes von den begleitenden Stoffen wegen der Kleinheit seiner Theilchen nicht vollständig gelingt, reibt man es auf Mühlen anhaltend mit Wasser und Quecksilber und unterwirft das gebildete Amalgam zur Trennung des Quecksilbers vom Golde der Destillation.

Aus goldhaltigem Silber, welches sich in der Natur findet oder aus Kupfer- und Bleierzen gewonnen wird, scheidet man das Gold durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei das Silber in Sulfat übergeführt wird, während das Gold nicht angegriffen wird. Aus der vom Golde abgegossenen Lösung des Silbersulfats wird das Silber durch hineingelegtes Kupfer gefällt, wobei Kupfervitriol als Nebenprodukt gewonnen wird. Man nennt dieses Verfahren das Affiniren des Goldes und unterwirft demselben nicht nur das neu ausgebrachte Silber, sondern auch alte Silbermünzen und Geräthe, indem sich in denselben in Folge der unvollkommenen Methoden, deren man sich früher zur Scheidung des Goldes bediente, nicht selten eine merkliche Menge von Gold vorfindet. Will man mit Salpetersäure das Gold von dem Silber scheiden, so darf nicht mehr als $^1/_4$ Gold in der Legirung vorhanden sein, daher der Name Scheidung durch die Quart (Quartscheidung). Aus einer Silber-Gold-Legirung, welche über 20 Proc. Gold enthält, kann man das Gold auch abscheiden, indem man dieselbe in Salpetersalzsäure löst, die freien Säuren abdampft und wieder im Wasser löst, wobei das Silber als Silberchlorid zurückbleibt. Zu der goldchloridhaltigen Lösung setzt man Eisensulfat, wodurch das Gold als feines braunes Pulver niederfällt:

$$2AuCl_3 + 6Fe''SO_4 = 2Fe(SO_4)''_3 + FeCl_6 + 2Au.$$

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Gold besitzt eine schön gelbe Farbe und einen ausgezeichneten Glanz, ist beinahe so weich wie Blei und unter allen Metallen das hämmerbarste und ductilste. Es kann zu Blättchen (Blattgold) ausgeschlagen werden, deren Dicke nur $\frac{1}{10000}$ Mm. beträgt und die Licht

mit grüner Farbe durchlassen, es lässt sich ferner zu so feinen Drähten ausziehen, dass ein 2400 Meter langer feinster Golddraht nur 1 Grm. wiegt. Hat man ein anderes dehnbares Metall, z. B. Silber oder Kupfer mit Gold überzogen, so kann man dieses durch Strecken zu einer ausserordentlich dünnen Schicht dehnen, ohne dass es den Zusammenhang verliert; so beträgt z. B. die Dicke der Goldschicht auf den Lyoner Tressen $\frac{1}{500000}$ Mm. Das Gold schmilzt etwas schwerer als Kupfer (bei 1120°) und krystallisirt beim Erstarren in Octaëdern und Würfeln. In sehr starker Hitze entwickelt es merkliche Dämpfe. Es erleidet weder an trockner, noch an feuchter Luft bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur Oxydation, wird von Säuren nicht angegriffen, aber von Chlorwasser und Salpetersalzsäure leicht aufgelöst. Die gelbe Lösung enthält Goldchlorid.

Das Gold wird seiner Weichheit wegen in reinem Zustande nur selten verwendet. Für Münzen, Geschmeide und Geräthe dient in der Regel eine Legirung von Gold mit Silber oder Kupfer.

IV. Verbindungen. Unter allen Metallen zeigt das Gold die geringste Affinität zu den electronegativen Elementen. Seine meist nur auf Umwegen zu erzielenden Verbindungen damit haben keine grosse Beständigkeit und werden schon durch Wärme zerlegt. Die Goldverbindungen haben eine giftige Wirkung auf den Organismus, ähnlich der des Quecksilbers, aber etwas weniger heftig; das beste Gegengift ist Magnesia.

**Goldoxydul**: $Au_2O$, erhält man durch Zersetzung von Goldchlorür mittelst Alkalihydroxyden als unlösliches tief violett gefärbtes Pulver, welches durch Erhitzen reducirt wird. Salzsäure zerlegt es in metallisches Gold und Goldchlorid. Es ist ein sehr schwachbasisches Oxyd und bildet nur wenig Salze. Ein Doppelsalz, das **Natriumaurohyposulfit**: $\left.\begin{matrix}Na\\Au'\end{matrix}\right\}S_2O_3$, bildet sich beim Vermischen der Lösungen von Goldchlorid und von Natriumhyposulfit und wird aus der concentrirten Lösung auf Zusatz von Weingeist gefällt. Es wird unter dem Namen Sel d'or in der Photographie angewandt.

**Goldsäureanhydrid**: $Au_2O_3$, auch **Goldoxyd** genannt, entsteht beim Erhitzen einer Auflösung von Goldchlorid mit Natriumcarbonat. Es bildet ein dunkelbraunes Pulver, das schon am Lichte und in schwacher Glühhitze in O und Metall zerfällt und die meisten organischen Substanzen rasch oxydirt. Es ist in Salzsäure löslich, indem Goldchlorid entsteht. Von Oxysäuren wird es nicht angegriffen, dagegen ist es in den Hydroxyden der Alkalien leicht löslich und bildet mit denselben die goldsauren Salze oder Aurate. Das **Kaliumaurat**: $KAuO_2$, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser und findet bei der galvanischen Vergoldung Verwendung.

**Goldsulfür**: $Au_2S$ und **Goldsulfid**: $Au_2S_3$. Leitet man einen Schwefelwasserstoffstrom durch eine kalte Lösung von Goldchlorid, so entsteht ein braungelber Niederschlag von Goldsulfid; erhitzt man die Lösung von Goldchlorid, so entsteht unter denselben Bedingungen ein Niederschlag von Goldsulfür.

Diese Sulfide sind wahre Säureanhydrosulfide, die mit den Hydrosulfiden der Alkalien durch doppelte Zersetzung unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff in lösliche Sulfosalze übergehen.

**Goldchlorür**: Au'Cl, entsteht beim vorsichtigen Erhitzen des Goldchlorids auf 150°. Es ist ein blassgelbes, in Wasser unlösliches, beim Erhitzen mit Wasser in Gold und Goldchlorid zerfallendes Pulver.

**Goldchlorid**: $AuCl_3$, Chlorwasser löst Goldblättchen leicht zu Goldchlorid. Gewöhnlich stellt man diese Verbindung durch Auflösen von Gold in Salpetersalzsäure dar. Die zur Trockne eingedampfte Flüssigkeit liefert eine gelbbraune krystallinische, zerfliessliche Masse, die in Wasser mit charakteristischer gelbrother Farbe und auch in Alkohol und Aether löslich ist. Aus der Lösung wird durch die meisten reducirenden Agentien, wie z. B. durch Eisensulfat oder Oxalsäure, das Gold als braunes Pulver gefällt. Das Goldchlorid verbindet sich mit Salzsäure zu einer krystallisirbaren Substanz, mit anderen Metallchloriden zu Doppelsalzen, die löslich, von gelber Farbe und krystallisirbar sind. Man stellt sie einfach durch Mischen der Lösungen und Eindampfen der Flüssigkeiten dar. Das Natriumgoldchlorid hat die Formel $\left.\begin{matrix}Na\\Au\end{matrix}\right\}Cl_4 . 2aq.$ und findet in der Glas- und Porzellanmalerei als Färbemittel für Purpur- bis Rosenroth, sowie in der Photographie Anwendung. Eine ähnliche Zusammensetzung zeigen auch die übrigen hieher gehörigen Doppelsalze.

Ammoniak gibt mit einer wässrigen Lösung von Goldchlorid einen explosiven gelbbraunen Niederschlag, der Cl, H, N, O und Gold enthält und Knallgold genannt wird. Lässt man diesen Niederschlag noch längere Zeit in Berührung mit Ammoniak, so verliert die Verbindung, indem sie noch explosiver wird, ihr sämmtliches Cl. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Goldoxyd als olivengrünes Pulver.

**Goldcyanür**: Au'Cy, bleibt ungelöst, wenn man die gemischten Lösungen von Goldchlorid und Mercurocyanid zur Trockene verdampft und den Rückstand mit Alkohol auslaugt:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,AuCl_3} + \underset{\text{Mercurocyanid}}{3\,HgCy_2} = \underset{\text{Mercurochlorid}}{3\,HgCl_2} + \underset{\text{Goldcyanür}}{2\,Au'Cy} + \underset{\text{Cyan.}}{4\,Cy}$$

Es ist ein citrongelbes unlösliches krystallinisches Pulver, das sich in Kaliumcyanidlösung löst und mit vielen anderen Metallcyaniden Doppelsalze bildet. Das Kaliumdoppelsalz: $\left.\begin{matrix}K\\Au'\end{matrix}\right\}Cy_2$, das man auch durch Auflösen von frischgefälltem Knallgold in einer heissen Auflösung von Kaliumcyanid erhalten kann, dient zur galvanischen Vergoldung.

**Goldcyanid:** $AuCy_3$, entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Silber-Goldcyanid. Es krystallisirt in farblosen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Kaliumcyanid bildet es das in grossen Tafeln krystallisirende Doppelsalz: $\left.\begin{matrix}K\\Au\end{matrix}\right\}Cy_4$. Man erhält dasselbe durch Vermischen einer neutralen Goldchloridlösung mit einer erwärmten concentrirten Lösung von Kaliumcyanid. Es dient zur galvanischen Vergoldung. Mit Silbernitrat gibt es Kaliumnitrat und Silber-Goldcyanid.

V. Legirungen. Das Gold wird besonders mit Kupfer oder Silber oder mit beiden Metallen zugleich legirt. Diese Legirungen besitzen fast die Geschmeidigkeit des Goldes, sind aber härter und leichter schmelzbar als dieses Metall. Kupfer erzeugt nach seiner Menge hochgelbe bis rothe, Silber blassgelbe bis weisse Legirungen.

Der Goldgehalt oder Feingehalt der Goldlegirungen wurde früher nach Mark, Karat und Grän berechnet und durch das Wort „karätig" ausgedrückt. Die Mark = 16 Loth theilte man nämlich hier in 24 Karat und das Karat in 12 Grän; 18karätiges Gold enthielt 18 Th. Gold und 6 Th. Kupfer oder Silber. Jetzt drückt man den Goldgehalt wie beim Silber in Tausendteln aus; $\frac{750}{1000}$ Goldgehalt einer Legirung ist ein solcher, dass in 1000 Th. Legirung 750 Th. Gold enthalten sind.

Der Feingehalt der neueren Goldmünzen ist $\frac{900}{1000}$.

Zu Goldwaaren werden Legirungen von $\frac{580}{1000}$ bis $\frac{900}{1000}$ Feingehalt verwendet.[2])

Probiren der Goldlegirungen. Der Goldgehalt des legirten Goldes wird wie beim Silber annähernd durch die Probe mit dem Strich gefunden. Man vergleicht den mit der zu untersuchenden Legirung und den mit der Probirnadel auf dem Probirsteine gemachten Strich, fährt hierauf über beide mit einem in Salpetersäure getauchten Glasstäbchen, und prüft die Farbe und die Art wie beide Striche von der Säure angegriffen sind. Will man den Goldgehalt genauer kennen lernen, so unterwirft man das legirte Gold der Kupellation. Enthält die Legirung ausser Kupfer und andern unedlen Metallen auch Silber, so bleibt letzteres mit dem Gold auf der Kupelle zurück und muss dann mittelst Salpetersalzsäure von dem Golde getrennt werden.

**Vergoldung.** Die Methoden zur Vergoldung sind ähnliche, wie die der Versilberung.

Feuervergoldung. Man trägt auf die Gegenstände Goldamalgam auf und entfernt dann das Quecksilber durch Erhitzen.

Kalte Vergoldung. Diese Vergoldungsart wird durch Einreiben von feinvertheiltem Gold oder Eintauchen der zu vergoldenden Gegenstände in Goldlösung ausgeführt. Zur Vergoldung von Stahl dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether.

Galvanische Vergoldung. Als Vergoldungsflüssigkeit dient eine Lösung von 1 Th. Goldchlorid und 10 Th. Kaliumcyanid in 100 Th. destillirten Wassers; auch verwendet man zuweilen eine Lösung von Kaliumgoldaurat.

---

*) Goldwaaren von geringerer Legirung wie $\frac{580}{1000}$ dürfen in Bayern nicht mit dem Feingehaltsstempel versehen werden.

Zur Vergoldung von Glas verwendet man eine mit Natriumlauge versetzte Lösung von Natriumgoldchlorid, die man in eine mit Alkohol und Aldehyd versetzte Lösung von Traubenzucker giesst.

VI. Erkennung. In Lösungen kommt das Gold fast stets als Chlorid vor. Schwefelwasserstoff bringt in diesen Lösungen einen braunschwarzen Niederschlag hervor, welcher in Ammoniumsulfid löslich, in Salz- und Salpetersäure aber unlöslich ist. Kalium- und Natriumhydroxyd bewirken keine Fällung, weil sich ein lösliches Aurat bildet. Ammoniak erzeugt in denselben einen gelben, unter dem Namen Knallgold bekannten explosiblen Niederschlag. Zinnchlorür fällt die Goldsalze. Sind die Lösungen verdünnt und enthält das Zinnchlorür etwas Zinnchlorid, so nimmt der Niederschlag eine schöne Purpurfarbe an (Cassius Goldpurpur). Eisensulfat reducirt die Goldsalze und scheidet metallisches Gold in Gestalt eines braunen Pulvers ab.

VII. Entdeckung. Es ist wahrscheinlich, dass das Gold das erste den Menschen bekannte Metall war. Die künstliche Darstellung dieses Metalls war das Hauptziel der Alchemisten und Iatrochemiker (vom 8. bis 17. Jahrhundert). Sie kannten schon das Knallgold und das Goldchlorid und um die Mitte des 17. Jahrhunderts wurde der Goldpurpur entdeckt.

## §. 58. Zinngruppe.

### (Vierwerthige Metalle.)

Mit Ausnahme des Zinns sind die Metalle dieser Gruppe und ihre Verbindungen noch wenig untersucht, da sie sehr selten vorkommen. Sie schliessen sich an die Nichtmetalle der Kohlenstoffgruppe an, mit denen sie eine natürliche Familie bilden. Sie unterscheiden sich von denselben dadurch, dass ihre sauerstoffärmeren Verbindungen stark basisch, ihre sauerstoffreicheren so schwach sauer sind, dass sie starken Säuren gegenüber, z. B. der Schwefelsäure, wie Basen sich verhalten.

## Zinn. Stannum. Sn.

A. G. = 118; V. G. = 7,3.

I. Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur nicht sehr verbreitet; auch kommt es nie gediegen, sondern nur in Verbindungen vor. Die Hauptmasse des Zinns findet sich als Oxyd im Zinnstein $SnO_2$; spärlich tritt es mit S, Kupfer und Eisen verbunden als Zinnkies auf.

II. Gewinnung. Reiner Zinnstein, welcher fast nur aus Zinnoxyd besteht, wird direkt im Gebläseschachtofen mit Kohle geschmolzen und gibt fast vollständig reines Zinn, welches als Malacca- und Banka-Zinn in den Handel kommt. Der gewöhnliche Zinnstein aber, welcher ausser Zinnoxyd andere Metalloxyde und auch Sulfide und Arsenide enthält, wird durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Bergart und durch Rösten

von dem grössten Theil des S und Arsen befreit und hierauf mit Kohle und einem Schlackenzuschlag in einem Gebläseschachtofen niedergeschmolzen.

Fig. 98.

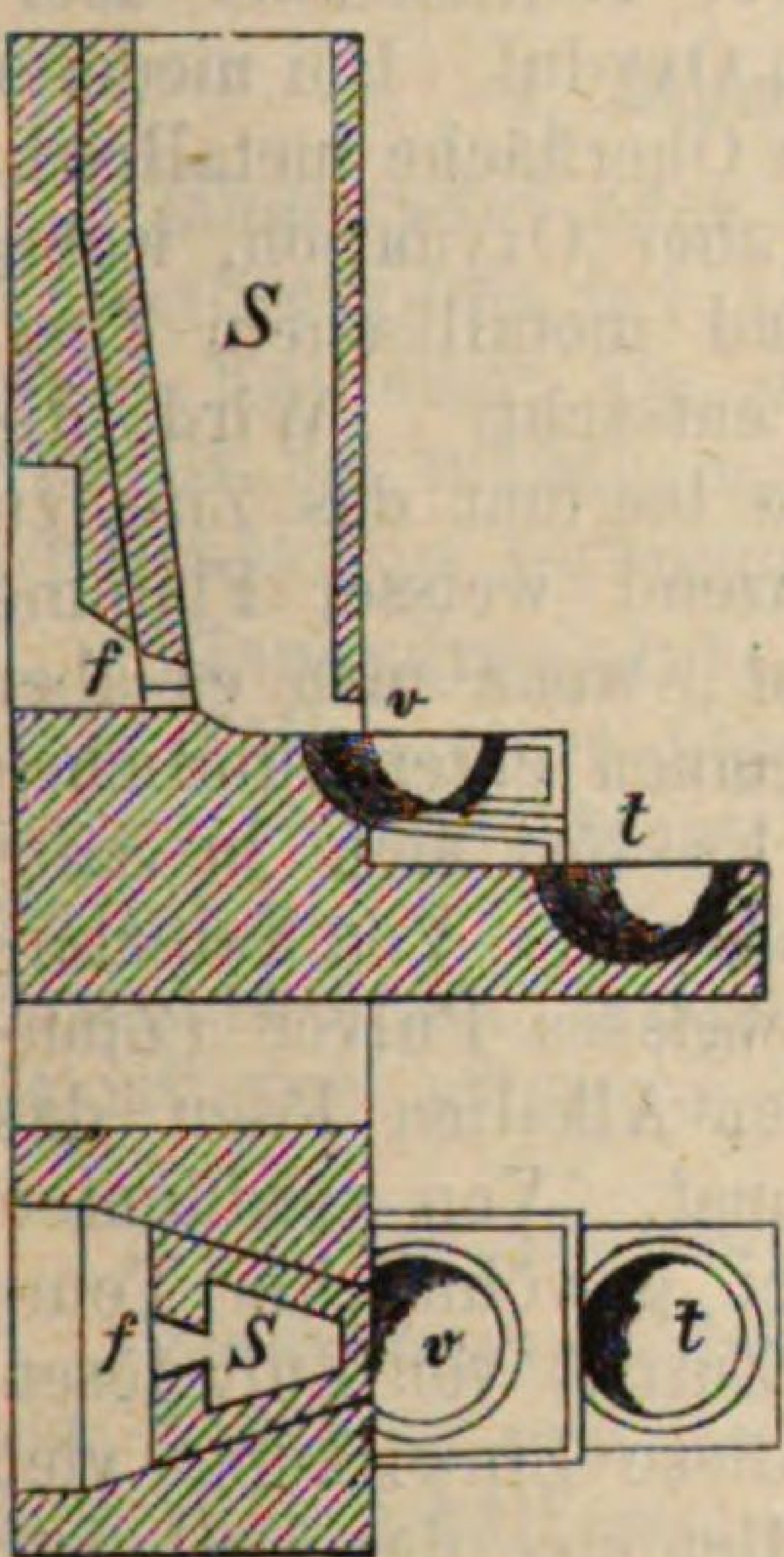



Fig. 98 stellt den zur Reduction der Zinnerze dienenden Schachtofen dar. Der Sohlstein des Schachtes S ist muldenförmig ausgeschweift, mit einer Neigung nach vorn; über demselben liegt die Form f. Sobald das Erz nebst Schlacken mit Kohlen in abwechselnden Schichten eingetragen wird, beginnt sofort die Reduction durch das Kohlenoxydgas und es fliessen fortwährend Zinn und Schlacken in den Vortiegel v. Die Schlacken werden von Zeit zu Zeit abgenommen; hat sich der Tiegel mit geschmolzenem Metall gefüllt, so öffnet man den an der tiefsten Stelle von v befindlichen Stichkanal und lässt das Zinn in den Stichtiegel t abfliessen.

Das erhaltene Zinn, welches stets Eisen, Blei, Kupfer, Arsen und Antimon enthält, wird durch Umschmelzen im Flammofen bei möglichst niedriger Temperatur gereinigt. Hierbei schmilzt das reine Zinn zuerst, es fliesst von dem Roste fort und wird als englisches Kornzinn in den Handel gebracht. Je länger das Erhitzen fortgesetzt wird, um so unreiner ist das ausgeschmolzene Zinn. Durch wiederholtes Ausschmelzen wird es mehr und mehr gereinigt. Man nennt die Abtrennung leicht schmelzbarer Substanzen von schwerer oder ganz unschmelzbaren Saigern, und Saigerungsprozesse sind bei metallurgischen Operationen nicht selten im Gebrauche.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Zinn ist weiss mit einem schwachen Stich in's Bläuliche, stark glänzend, sehr weich und sehr hämmerbar; es lässt sich zu papierdünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen, die man Stanniol nennt. Es schmilzt bei 228° und krystallisirt beim Erkalten in quadratischen Prismen. Beim Biegen eines etwa fingerdicken cylindrischen Stückes hört man ein eigenthümliches knirschendes Geräusch (Zinngeschrei), welches davon herrührt, dass die krystallinischen Theile im Innern des Metalls sich aneinander reiben; die gebogene Stelle wird warm und nach mehrmaligem Hin- und Herbiegen bricht das Zinn und zeigt einen hackigen Bruch. Die krystallinische Struktur des Zinns tritt beim Aetzen seiner Oberfläche mit einer Säure hervor. Die alsdann sichtbar gewordenen Krystalle bringen das Phänomen der gefärbten Ringe hervor. Auf diese Weise verschafft man sich das sogenannte geflammte oder gemorte Zinn, den moiré métallique. Taucht man eine Zinnstange in eine gesättigte Lösung von Zinnbichlorid und bringt vorsichtig eine Schicht Wasser darüber, so überzieht sich das Zinn an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten, die hier durch ihren Contakt ein galvanisches

Element bilden, mit sehr glänzenden Krystallen des Metalls. Beim Erwärmen auf etwa 200° (unmittelbar vor dem Schmelzen) wird das Zinn spröde und lässt sich in Stücke zerschlagen.

Das Zinn hält sich an der Luft und im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange unverändert, endlich aber überzieht es sich mit einem grauen Häutchen von Oxydul. Bei niederer Temperatur geschmolzen, bleibt ebenfalls die Oberfläche metallisch, bei weiterem Erhitzen an der Luft beginnt aber Oxydation, wobei zunächst eine graue Haut von Zinnoxydul und metallischem Zinn, und später Zinnsäureanhydrid (Zinnasche) entsteht. Wird die Temperatur bis zur Weissgluth gesteigert, so beginnt das Zinn zu sieden und verbrennt wie das Zink mit glänzend weisser Flamme zu Zinnsäureanhydrid. Das Zinn riecht nicht, wenn man es aber mit den Händen angreift, so erhalten diese einen eigenthümlichen Geruch, dessen Ursache nicht bekannt ist. Es löst sich in Salzsäure und in der Wärme auch in Schwefelsäure auf. Von Salpetersäure wird es lebhaft oxydirt und in ein weisses Pulver (Zinnsäure) verwandelt. Concentrirte Lösungen der Alkalien lösen das Zinn unter Entwicklung von H zu Alkalistannat. Von verdünnten Säuren und Alkalilösungen wird das Zinn bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, aber bei längerem Zutritt von Luft lösen auch sie etwas Zinn auf. Es geht jedoch diese Einwirkung viel langsamer vor sich, als dies bei Kupfer, Blei etc. der Fall ist. Aus diesem Grunde findet das Zinn ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Gefässen und zum Ueberziehen anderer Metalle damit (V e r z i n n u n g). Ausserdem verwendet man das Zinn zur Darstellung mehrerer technisch angewandter Legirungen, sowie als Stanniol zum Einwickeln riechender Stoffe und zur Spiegelbelegung.

Die Zinngeschirre enthalten immer etwas Blei (siehe Blei), weil sie dadurch härter werden und sich weniger leicht abnützen. Der Bleigehalt darf jedoch $^1/_3$ des Gewichtes nicht überschreiten, ohne dass die Geschirre bei der Anwendung zu Koch- und Essgeräthen der Gesundheit nachtheilig würden.

Bei dem V e r z i n n e n hat man hauptsächlich darauf zu sehen, dass die zu verzinnenden Gegenstände eine reine, blanke (oxydfreie) Oberfläche zeigen und dass beim Auftragen des geschmolzenen Zinns die Oxydation derselben verhindert wird, wozu man gewöhnlich Salmiak verwendet, welcher durch seinen Wasserstoffgehalt auf das entstandene Oxyd reducirend wirkt. Um Kupfer zu verzinnen, erhitzt man die durch Säuren blank gemachten Gefässe fast bis zum Schmelzpunkte des Zinns, schüttet geschmolzenes Zinn darauf und breitet vermittelst eines Werkballen, der mit etwas Salmiak bestreut worden ist, das Zinn auf der Oberfläche des Kupfers aus. Wenn man Eisenblech verzinnen will, so reinigt man es zuerst durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure, taucht es dann in geschmolzenes Fett, darauf in geschmolzenes Zinn und entfernt das überflüssige anhängende Zinn durch eine Bürste. Kleine Gegenstände aus Messing, wie Stecknadeln u. dgl. werden auf nassem Wege verzinnt, indem man sie in eine Lösung von 62 Th. Zinnsalz und 300 Th. Ammoniakalaun in 1000 Th. Wasser taucht.

IV. V e r b i n d u n g e n. Die Verbindungen des Zinns sind im Allgemeinen denen des Si analog. Alle löslichen Zinnverbindungen sind giftig; als Gegenmittel dient Magnesia.

### a. Oxyde.

Das Zinn geht zwei Verbindungen mit O ein:

$Sn''O$ Zinnoxydul,
$SnO_2$ Zinnsäureanhydrid.

#### 1. Zinnoxydul und Zinnhydroxydul.

**Zinnoxydul** oder **Stannooxyd**: $Sn''O$, wird beim Erhitzen des Zinnhydroxyduls bei Abschluss der Luft oder beim Erwärmen mit etwas Kalilauge als schwarzes, krystallinisches Pulver erhalten, welches bei mässigem Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnsäureanhydrid verbrennt.

**Zinnhydroxydul** oder **Stannohydroxyd**: $Sn''(OH)_2$, entsteht beim Fällen einer Lösung von Zinnchlorür mit Alkalicarbonat als weisser Niederschlag. Es zerfällt selbst unter Wasser bei der Siedhitze des letzteren in Wasser und Zinnoxydul; im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, oxydirt es sich allmählig höher. — Es ist eine schwache Salzbase.

#### 2. Zinnsäureanhydrid, Zinnsäure und ihre Salze.

**Zinnsäureanhydrid** (Zinnoxyd) oder **Stannioxyd**: $SnO_2$, kommt als Zinnstein in gelbbraunen quadratischen Krystallen vor. Künstlich erhält man es durch Glühen der Zinnsäure oder beim Verbrennen des Zinns an der Luft. Es ist weiss oder strohgelb, färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen vorübergehend braun, ist sehr strengflüssig und nicht flüchtig. Es ist unlöslich in den Säuren, löslich in wässrigen Alkalien. — Das Zinnsäureanhydrid findet als Zusatz zu Email und als Polirmittel Anwendung.

**Zinnsäure.** Die Zinnsäure tritt in zwei Modifikationen auf, die man als gewöhnliche Zinnsäure und als Metazinnsäure unterscheidet. Beide Modifikationen sind als Körper zu betrachten, die auf der Grenze zwischen Säuren und basischen Verbindungen stehen.

a) Gewöhnliche Zinnsäure: $H_2SnO_3$, wird durch Fällen einer Auflösung von Zinnchlorid mittelst Ammoniak erhalten. Sie stellt einen weissen gelatinösen Körper dar, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure die angegebene Zusammensetzung besitzt Sie röthet im feuchten Zustande Lackmuspapier, löst sich etwas im Wasser und ist in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure unter Bildung von sehr unbeständigen Stannisalzen, in wässrigen Alkalien unter Bildung von gut krystallisirenden Stannaten löslich. Auch in Salzsäure löst sie sich sehr leicht; die salzsaure Lösung zeigt alle Eigenschaften einer Lösung des Zinnchlorids; Schwefelsäure veranlasst darin keine Fällung und beim Eindampfen und Destilliren entweicht Zinnchlorid.

Die Zinnsäure hat wie das Aluminiumhydroxyd die Eigenschaft, mit gewissen organischen Farbstoffen schön gefärbte unlös-

liche Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, von der man in der Färberei Nutzen zieht.

Durch Dialyse von Zinnchlorid nach Zusatz wässriger Alkalien erhält man eine in Wasser leicht lösliche Zinnsäure. Durch kleine Mengen von Salzsäure oder von Salzen wird sie leicht zum Gelatiniren gebracht und die gallertartige Zinnsäure wird durch wenig Alkali wieder leicht in die lösliche übergeführt.

b) Metazinnsäure: $H_{10}Sn_5O_{15}$, entsteht bei der Oxydation des Zinns durch Salpetersäure. Sie bildet ein weisses Pulver, das in Wasser, verdünnter Schwefel- und Salpetersäure unlöslich ist. Uebergiesst man sie mit Salzsäure, so löst sie sich nicht darin, aber es wird Salzsäure von der Metazinnsäure gebunden und nach Beseitigung der überschüssigen Salzsäure durch Wasser löst sich der weisse, pulverförmige Rückstand in reinem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit. Diese scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Stannisulfat ab und beim Eindampfen und Destilliren gibt sie Salzsäure und hinterlässt Metazinnsäure. Wässrige Alkalien lösen die Metazinnsäure unter Bildung von schwierig oder gar nicht krystallisirbaren Metastannaten.

Beide Modifikationen der Zinnsäure gehen unter verschiedenen Umständen in einander über.

**Stannate und Metastannate.** Beide Zinnsäuren erinnern insofern an Kieselsäure, als sie mit den Basen, insbesondere den Alkalien, mannigfaltig und wechselnd zusammengesetzte Salze liefern, die jedoch noch wenig untersucht sind.

**Natriumstannat**: $Na_2SnO_3$, wird fabrikmässig dargestellt, indem man granulirtes Zinn mit Natriumsalpeter zusammenschmilzt. Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt basisch und zerfällt durch Glühen in freies Alkali und Metazinnsäure. Aus seiner wässrigen Lösung krystallisirt es mit 3 Mol. Krystallwasser. — Es findet unter dem Namen Präparirsalz in der Färberei und Zeugdruckerei als Beizmittel Anwendung.

**Natriummetastannat**: $Na_2H_8Sn_5O_{15}$, erhält man durch Auflösen von Metazinnsäure in Natriumlauge. Es ist ein amorphes Salz, welches schon in wässriger Lösung beim Erhitzen in Metazinnsäure und Natriumhydroxyd zerfällt. Es ist schwerer löslich als das Natriumsalz der gewöhnlichen Zinnsäure. Löst man Zinnsäure in Kaliumlauge und setzt hierauf Natriumlauge zu, so scheidet sich nichts ab, während eine unter ähnlichen Verhältnissen hergestellte Lösung von Metazinnsäure auf Zusatz von Natriumlauge sofort eine Abscheidung von Natriummetastannat veranlasst, welches sich aber in reinem Wasser löst.

Aus den Alkalisalzen lassen sich durch Wechselwirkung mit Metallsalzlösungen die übrigen Salze darstellen.

### b. Sulfide.

**Zinnsulfür** oder **Stannosulfid**: $Sn''S$, erhält man durch Zusammenschmelzen von Zinn mit S als eine bleigraue, blätterig-

krystallinische Masse. Aus wässeriger Lösung von Zinnchlorür scheidet Schwefelwasserstoff das entsprechende Zinnhydrosulfür als einen chokoladebraunen Niederschlag ab.

**Zinnsulfid** oder **Stannisulfid**: $SnS_2$, kann man auf mannigfache Weise darstellen. Da es in starker Hitze S abgibt, so pflegt man bei seiner Darstellung diese durch Zusatz von flüchtigen Substanzen zu vermeiden, welche beim Verdampfen die Temperatur herabstimmen. Man erhitzt z. B. Zinnfeile mit S und Salmiak oder ein aus gleichen Theilen Zinn und Quecksilber zusammengesetztes Amalgam mit den beiden Substanzen. Diese und ähnliche Mischungen werden in einer Retorte oder einem Glaskolben allmählig bis nahe zum Glühen erwärmt, wobei sich ein Theil des entstandenen Sulfids in feinen gelben, glänzenden Blättchen sublimirt, welche unter dem Namen Musivgold zur Herstellung von falschen Vergoldungen auf Metalle, Holz u. dgl. statt Bronzepulver zuweilen verwendet werden. Das entsprechende Hydrosulfid erhält man durch Zersetzung von wässrigem Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoff als einen gelben, lockeren, flockigen Niederschlag. Ammoniumsulfid erzeugt denselben Niederschlag, welcher sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels zu einem Sulfosalz löst. Gleich dem Zinnsäureanhydrid ist das Zinnsulfid ein saures Sulfid, das sich mit dem Schwefelwasserstoff zu einer Sulfosäure, mit den Sulfobasen zu Sulfosalzen vereinigt. Die Alkaliverbindungen sind im Wasser löslich, jene des Kaliums und Natriums krystallisirbar. Das Natriumsulfostannat bildet farblose Octaëder von der Formel $Na_2SnS_3 . 7 aq$. Auch der Zinnkies, ein meist derb vorkommendes Mineral von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, ist ein solches Sulfosalz, in welchem das Zinnsulfid mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen verbunden ist.

### c. Zinnsalze.

Die Stannosalze sind farblos, von scharfem, metallischem Geschmack, röthen Lakmus und sind zum Theil in Wasser löslich.

Die Stannisalze erhält man durch Auflösen der gewöhnlichen Zinnsäure in Säuren, oder durch Oxydation der Stannosalze. Sie sind zum Theil krystallisirbar, im Wasser löslich und werden beim Kochen ihrer Lösungen unter Abscheidung der Zinnsäure zersetzt.

**Zinnchlorür** oder **Stannochlorid**: $Sn''Cl_2$. Wasserfrei erhält man es durch Erhitzen von Zinn in trocknem Chlorwasserstoffgas, wobei sich H entwickelt und Zinnchlorür zurückbleibt. Es ist eine durchscheinende, grauweisse, fettglänzende Masse, die bei 250° schmilzt und in der Glühhitze sublimirt. Wasserhaltig mit 2 Mol. Wasser wird es durch Behandlung von Zinn mit erwärmter Salzsäure und Verdampfen der gewonnenen Lösung in grossen, klaren, fettglänzenden, in Wasser leicht löslichen, monoklinen Prismen erhalten. Es wird im Grossen bereitet und unter dem Namen Zinn-

salz in den Handel gebracht. Durch vieles Wasser wird es zersetzt, wobei sich ein weisses schwerlösliches basisches Salz abscheidet:

$$Sn''Cl_2 + H_2O = Sn''\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + HCl.$$

Ist freie Salzsäure gegenwärtig, so bleibt die Flüssigkeit klar, wesshalb man das Zinnchlorür bei seiner Verwendung in verdünnter Salzsäure aufzulösen pflegt.

Das Zinnchlorür kann weder in wässriger Lösung noch im festen Zustande der Luft ausgesetzt bleiben, ohne O zu absorbiren und so in Zinnchlorid und Zinnsäure überzugehen:

$$2Sn''Cl_2 + 2O + H_2O = SnCl_4 + H_2SnO_3.$$

Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren O ganz oder theilweise, so z. B. wird Silber und Ouecksilber aus den Salzen durch Zinnchlorür reducirt. Es dient als Reductionsmittel, zur Herstellung verschiedener Zinnpräparate, zur Darstellung von Lackfarben und in der Färberei als Beize.

**Zinnchlorid** oder **Stannichlorid**: $SnCl_4$, bildet sich durch direkte Einwirkung von Cl auf Zinn. Zinnfolie in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu Zinnchlorid; auch durch Destillation von Zinn mit Quecksilberchlorid wird es erhalten: $Sn + 4HgCl = SnCl_4 + 4Hg$. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 120° siedet und schon in gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Verbreitung eines scharfen Geruchs sehr dicke weisse Nebel bildet, indem sie Wasser anzieht. Mit wenig Wasser vermischt erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. In Lösung erhält man es durch Einleiten von Cl in eine Lösung von Zinnchlorür oder durch Auflösen von Zinn in Salpetersalzsäure. Aus der Lösung erhält man beim Verdunsten trübe, sehr zerfliessliche Krystalle von $SnCl_4 . 5$ aq. Beim Erwärmen seiner Lösung setzt sich das Zinnchlorid mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und sich ausscheidende Zinnsäure um. Das Zinnchlorid bildet mit den Chloriden der Alkalien krystallisirbare Doppelsalze, von denen das Ammoniumzinnchlorid: $\left.\begin{matrix}Am_2\\Sn\end{matrix}\right\}Cl_6$, unter dem Namen Pinksalz in der Färberei als Beize gebraucht wird. Unter dem Namen Zinnsolution, Composition, Physik wenden die Färber eine Auflösung von Zinn in Salpetersalzsäure zu gleichem Zwecke an.

**Goldpurpur** oder **Cassius Purpur** erhält man durch Fällen einer sehr verdünnten Lösung von Goldchlorid mit einem Gemenge von Zinnchlorür und Zinnchlorid. Es stellt ein purpurrothes bis graubraunes, beim Reiben und Drücken Goldglanz annehmendes Pulver dar. Es ist nicht mit Sicherheit ermittelt, ob der Goldpurpur aus Aurostannat oder aus einem Gemenge von Zinnsäure und feinvertheiltem metallischem Golde besteht. Früher wurde der Goldpurpur in der Porzellan und Glasmalerei zur Erzeugung rother und purpurner

Farben benützt. Jetzt wendet man statt dessen das Goldchlorid oder das Natriumgoldchlorid an.

Die übrigen Zinnsalze sind nicht genauer untersucht und wenig wichtig.

V. Legirungen. **Kupfer-Zinn.** Diese beiden Metalle lassen sich in den verschiedensten Verhältnissen zusammenschmelzen. Die Vereinigung findet indessen schwierig statt und ihre Verbindung ist niemals innig. Man braucht nur die Legirung allmählig und langsam bis zum Schmelzen zu erhitzen, um ein Ausschmelzen des Zinns zum grossen Theil zu bewirken. Auch beim langsamen Abkühlen der geschmolzenen Legirung findet eine solche Trennung statt, wodurch beim Giessen grosser Stücke eine bedeutende Schwierigkeit entsteht. Die Legirungen sind hämmerbar, wenn man sie noch glühend durch kaltes Wasser rasch abkühlt; beim langsamen Erkalten werden sie spröde. Dieselben Umstände, welche also den Stahl hart oder dehnbar machen, bringen bei diesen Legirungen die entgegengesetzte Wirkung hervor. — Die gebräuchlichsten Kupfer-Zinnlegirungen sind:

Glockenmetall oder Glockenspeise. Die Glockenspeise wird durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit 22 Proc. Zinn erhalten. Sie besitzt eine gelblich-grauweisse Farbe und feinkörnigen Bruch, ist hart, spröde, leicht schmelzend und sehr klingend. Man benuzt sie nicht nur zum Glockenguss, sondern verfertigt auch andere Gegenstände daraus.

Kanonenmetall. Dasselbe enthält 10 Proc. Zinn, ist gelblich, zähe und mässig hart.

Spiegelmetall enthält ungefähr 33 Proc. Zinn, ist stahlgrau, sehr spröde und sehr politurfähig.

**Zinn-Blei.** Die Metalle lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, wobei Gemische entstehen, welche härter, zäher und leichtflüssiger sind, als jeder der Bestandtheile. Die gewöhnlichen zinnernen Geschirre enthalten 12—18 Proc. (höchstens 33 Proc.) Blei. Spielwaaren u. dgl. verfertigt man häufig aus Legirungen, welche mehr als die Hälfte des Gewichts an Blei enthalten. Legirungen aus 1 Th. Zinn und 1—2 Th. Blei bilden das Schnelloth der Klempner.

**Kupfer-Zink-Zinn-Blei.** Die unter dem Namen Bronce bekannten Legirungen sind gelbe bis rothgelbe Gemische von viel Kupfer mit Zinn, Zink und häufig etwas Blei. Man benutzt sie zum Gusse grösserer Gegenstände, wie Statuen, Büsten, architektonischen Verzierungen, verfertigt Denkmünzen und auch vielerlei Luxusgeräthe daraus und vergoldet sie häufig. Bronce hat einen feinkörnigen Bruch, lässt sich gut feilen und drehen, ist nicht sehr spröde und ist dünnflüssig. Man setzt sie nach verschiedenen Verhältnissen zusammen. So z. B. für Statuen 82,5 Th. Kupfer, 10,5 Th. Zink und 4 Th. Blei; für Gegenstände, welche vergoldet

werden sollen, 82 Th. Kupfer, 18 Th. Zink, 3 Th. Zinn und 1,5 Th. Blei. Die Bronce der Alten enthält kein Zink, sondern besteht hauptsächlich aus Kupfer und Zinn, dem sich häufig auch Blei bis zu 23 Proc. zugesellt findet.

VI. Erkennung. Schwefelwasserstoff gibt mit den Stannosalzen einen braunen, mit den Stannisalzen einen gelben Niederschlag, der in Ammoniumsulfid und kochender Salzsäure löslich ist. Alkalihydroxyde und Ammoniak bewirken in den Stannosalzen einen weissen im Ueberschuss löslichen Niederschlag, aber beim Kochen der Lösung scheidet sich Zinnoxydul als schwarzes Pulver aus, während sie bei den Stannisalzen einen in überschüssigem Alkali löslichen Niederschlag geben, dessen Lösung beim Kochen kein schwarzes Pulver abscheidet. Goldchlorid bringt in sehr verdünnten Lösungen von Stannosalzen einen purpurfarbigen Niederschlag hervor (Goldpurpur oder Casius' Purpur), in den Lösungen der Stannisalze bewirkt es keinen Niederschlag. — Alle Zinnverbindungen geben beim Behandeln mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre metallisches, an seiner Weisse und Geschmeidigkeit leicht zu erkennendes Zinn.

VII. Entdeckung. Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, ebenso ist das Zinnsäureanhydrid im unreinen Zustande schon lange bekannt. Das Zinnchlorid wurde im 16. Jahrhundert von Libav, das Zinnsulfid (Musivgold) im 17. Jahrhundert von Kunkel entdeckt.

## Titan. Ti.

A. G. = 50; V. G. = 5,3.

Das Titan kommt im Ganzen genommen nur in geringer Menge, hauptsächlich als Titansäureanhydrid und in Gestalt von titansauren Salzen vor, ist aber als Begleiter des Eisens in der Natur ziemlich verbreitet. Man erhält es durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorid mit Natrium als dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, welches unter dem Polirstahl etwas Metallglanz annimmt. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit glänzender Feuererscheinung zu Titansäureanhydrid und wird von Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst.

Von den drei Oxydationsstufen des Titans, dem **Titanoxydul**: $TiO$, dem **Titanoxyd**: $Ti_2O_3$ und dem **Titansäureanhydrid**: $TiO_2$, ist letztere die wichtigste. Das Titansäureanhydrid ist trimorph und findet sich natürlich quadratisch krystallisirt in zweierlei nicht aufeinander zurückführbaren Formen als Rutil und Anatas, in rhombischen Krystallen als Brookit. Künstlich erhält man es durch Schmelzen eines titanhaltigen Minerals mit saurem Kaliumsulfat, Ausziehen mit kaltem Wasser und Kochen der Auflösung, wodurch Titansäure gefällt wird, welche nach dem Glühen das Anhydrid zurücklässt. Dasselbe ist ein weisses, geschmackloses, in Säuren und Alkalien unösliches Pulver. Die Titansäure erinnert in vieler Hinsicht an die Zinnsäulre und kann gleich dieser in zweierlei Modificationen erhalten werden, welche grosse Aehnlichkeit mit der gewöhnlichen Zinnsäure und der Metazinnsäure zeigen und als gewöhnliche Titansäure und Metatitansäure bezeichnet werden. Die gewöhnliche Titansäure entspricht nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $H_2TiO_3$. Die meisten Titanate sind in Wasser unlöslich.

**Titansulfid**: $TiS_2$, bildet sich beim Durchleiten eines Gemenges von dampfförmigem Titanchlorid und Schwefelwasserstoff durch ein schwach glühendes Rohr in glänzenden, stark abfärbenden gelben Krystallblättchen.

**Titanchlorid**: $TiCl_4$, erhält man durch Glühen eines Gemenges von Titansäureanhydrid und Kohle in Chlorgas als eine dem Zinnchlorid ähnliche, farblose, schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in Titansäure und Salzsäure zersetzt.

**Stickstofftitan.** Die Affinität zwischen N und Titan ist so gross, dass letzteres in hoher Temperatur sich unmittelbar mit dem freien gasförmigen N verbindet. Es bestehen die Verbindungen $TiN_2$, $Ti_3N_4$ und $Ti_5N_6$. In Eisenhohöfen findet man öfters kupferrothe metallglänzende Würfel, welche eine Verbindung von Stickstofftitan und Titancyanid $\left\{\begin{matrix} Ti\,Cy_2 \\ 3\,Ti\,N_2 \end{matrix}\right\}$ sind.

Das Titan wurde 1791 von Gregor entdeckt, doch lehrte erst Klaproth seine chemischen Verhältnisse genauer kennen.

## Zirconium. Zr.

A. G. = 89,6; V. G. = 4,2.

Das Zirkon findet sich nur im oxydirten Zustande in einigen seltenen Mineralien, namentlich im Zirkon: $ZrSiO_4$, dessen gelbrothe durchsichtige Varietät als Hyacinth zu den Edelsteinen gehört. Man erhält es durch Erhitzen von Kaliumzirkonfluorid mit Aluminium in weissen metallisch glänzenden Blättchen.

**Zirkonsäureanhydrid**: $ZrO_2$, wird durch heftiges Glühen eines Gemenges von Kaliumzirkonfluorid und Schwefelsäure und Auswaschen mit siedendem Wasser erhalten. Es bildet ein weisses, unschmelzbares, nur in Schwefelsäure lösliches Pulver, das beim Erhitzen mit Soda Kohlensäureanhydrid austreibt, indem $Na_2ZrO_3$ und $Na_4ZrO_4$ entstehen. Die Zirkonsäure wird aus ihren Salzen als weisse, voluminöse Gallerte gefällt, die getrocknet eine gummiähnliche Masse von der Zusammensetzung: $H_2ZrO_3$ bildet. Sie verhält sich wie eine schwache Säure, gegen starke Säuren aber wie eine schwache Base.

**Zirkonchlorid**: $ZrCl_4$ ist wie Titanchlorid zu erhalten und bildet eine weisse, krystallinische, destillirbare Masse. Es ist in Wasser unter Zersetzung löslich.

**Das Zirkonsäureanhydrid wurde 1789 von Klaproth entdeckt, das Metall stellte Berzelius 1824 daraus dar.**

## Thorium. Th.

A. G. = 231; V. G. = 7,7.

Das Thorium findet sich oxydirt nur in wenigen, sehr seltenen Mineralien, namentlich im Thorit: $ThSiO_4$. Es wird durch Erhitzen von Thoriumchlorid mit Natrium als dunkelgraues Pulver erhalten.

**Thorsäureanhydrid**: $ThO_2$, gewöhnlich Thorerde genannt, gleicht für sich und in seinen Verbindungen mit Säuren dem Zirkonsäureanhydrid in hohem Grade.

**Thorchlorid**: $ThCl_4$, wird wie Titanchlorid bereitet und krystallisirt in vierseitigen zerfliesslichen Tafeln.

Das Thorium wurde 1828 von Berzelius entdeckt.

## §. 59 Antimongruppe.

(Fünfwerthige Elemente.)

Die Elemente dieser Gruppe bilden den Uebergang von den Nichtmetallen zu den Metallen und schliessen sich an die Nichtmetalle der Stickstoffgruppe an (vergl. S. 173).

## Arsen. As. Antimon. Stibium. Sb.

A. G. = 75; V. G. = 5,73. A. G. = 120; V. G. = 6,7.

I. Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur entweder gediegen oder mit Schwefel (Realgar $As_2S_2$ und Auripigment $As_2S_3$), Metallen (Speiskobalt CoAs, Kupfernickel NiAs, Arsenikalkies $FeAs_2$) oder mit Schwefel und Metallen zugleich (Kobaltglanz CoAsS, Nickelglanz NiAsS, Arsenkies FeAsS) verbunden; die Verbindungen des As mit O kommen dagegen in der Natur selten vor. Kleine Mengen von As finden sich in vielen Mineralien, sowie in den Produkten, die aus denselben erhalten werden. So sind besonders Eisenerze und eisenhaltige Ablagerungen selten frei von Spuren von As.

Das Antimon kommt in der Natur selten gediegen, am häufigsten als Sulfid (Grauspiessglanz oder Antimonglanz $Sb'''_2S_3$), theils für sich, theils mit anderen Metallsulfiden verbunden, spärlich oxydirt vor.

II. Gewinnung. Das Arsen wird auf Gifthütten durch Sublimation aus Arsenkies gewonnen, indem man denselben in thönernen Röhren erhitzt und das dabei entweichende As in gewöhnlich aus Schwarzblech bestehenden Verlängerungen der Thonröhren sich verdichten lässt:

$$\underset{\text{Arsenkies}}{FeAsS} = \underset{\text{Eisensulfür}}{Fe''S} + \underset{\text{Arsen.}}{As}$$

Reines As kann erhalten werden, indem man Arsenigsäureanhydrid mit Holzkohle reducirt:

$$As_2O_3 + 3C = 3CO + 2As$$

Das Antimon wird gewöhnlich durch sogenannte Niederschlagarbeit gewonnen. Man trennt den Grauspiessglanz durch Ausschmelzen (Saigern) von seiner Gangart und trägt in die geschmolzene Masse Eisenabfälle ein, wodurch das Antimon freigemacht wird und sich eine Schlacke von Eisensulfür bildet, die auf dem geschmolzenen Antimon schwimmt:

$$\underset{\text{Antimonsulfür}}{Sb'''_2S_3} + \underset{\text{Eisen}}{3Fe} = \underset{\text{Eisensulfür}}{3Fe''S} + \underset{\text{Antimon}}{2Sb.}$$

Reiner gewinnt man das Antimon, wenn man den von der Gangart getrennten Grauspiessglanz röstet, wobei der grösste Theil des S verbrennt und ein Rückstand hinterbleibt, der hauptsächlich aus Antimonoxyd besteht. Dieser Rückstand wird dann mit Kohle, Natriumcarbonat und Wasser zum Teig gemischt und dieser im Schmelztiegel einer mässigen Glühhitze zur Reduction des Antimons ausgesetzt.

Das Antimon des Handels enthält fast immer Arsen, häufig auch Eisen, Blei und Kupfer. Zu seiner Reinigung erhitzt man es am besten mit einem Ueberschuss von Salpetersäure; diese verwandelt das Antimon in ein unlösliches Oxyd, während die übrigen demselben beigemengten Substanzen in lösliche Verbindungen übergeführt werden. Das Oxyd wird darauf gewaschen, getrocknet und durch Kohle nochmals reducirt.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Arsen ist ein stahlgrauer, sehr spröder, metallglänzender, in Rhomboëdern krystallisirender Körper. In trockener Luft ist das As unveränderlich, an feuchter dagegen oder in Wasser oxydirt sich dasselbe leicht zu Arsenigsäureanhydrid, welches, gemischt mit feinvertheiltem As, dasselbe mit einem dunkelbleigrauen Ueberzuge bekleidet. Dieser Ueberzug lässt sich durch etwas Chlorwasser wegnehmen. Schön metallglänzend kann man das As dauernd erhalten, wenn man es in einer Lösung von Natriumhypochlorit aufbewahrt. In der Kälte ist das As geruchlos, beim Erhitzen verbreitet es aber einen sehr charakteristischen Knoblauchgeruch. In einem verschlossenen Gefässe erhitzt, beginnt es bei + 180° sich zu verflüchtigen, ohne zu schmelzen; vollständig sublimirt es erst bei + 700°. Durch verstärkten Druck hat man das As geschmolzen erhalten; der Schmelzpunkt ist nicht weit vom Sublimationspunkte entfernt. Das V. G. des Arsendampfs = 150, oder gegen Luft = 10,36. Aus diesem leitet sich sein Moleculargewicht zu 300 ab und enthält also ein Molecül As, wie ein Molecül P, vier Atome. Bei der Sublimation im Wasserstoffstrom setzt sich der erhitzten Stelle zunächst krystallinisches, weiterhin schwarzes, amorphes Arsen ab. Letzteres entsteht immer, wenn die Dämpfe auf 210—220° abgekühlt werden. Bei 360° geht das amorphe, unter Freiwerden von viel Wärme, in das krystallinische über. Erhitzt man das As an der Luft über 180°, so verbrennt es mit bläulich weisser Flamme unter massenhafter Entwicklung von weissem Rauch, der aus Arsenigsäureanhydrid besteht. As ist in Wasser unlöslich; von Chlorwasserstoffsäure wird es nur sehr wenig angegriffen; Schwefelsäure verwandelt es beim Erhitzen in arsenige Säure; Salpetersäure in Arsenig- und Arsensäure. Das As im gediegenen Zustande ist nicht giftig, aber es wirkt in Folge seiner Oxydation im thierischen Körper, also als arsenige Säure giftig. Es hat verschiedene Namen im Handel erhalten, als Arsenik, Fliegenstein, Fliegengift, Scherbenkobalt, Cobaltum.

Das As wird angewendet als Fliegengift, zur Darstellung von Legirungen, z. B. bei der Fabrikation von Schrot, weil das Schrot mit etwas Arsengehalt leichter die Kugelform annimmt, ferner zur Bereitung von Weissfeuer.

Das Antimon ist bläulichweiss, stark glänzend, weich und so spröde, dass es leicht zu Pulver zerrieben werden kann. Es besitzt ein krystallinisch grossblättriges Gefüge, leitet Wärme und Elektricität nur in untergeordnetem Grade, schmilzt bei 450° und erstarrt beim Erkalten in rhomboëdrischen Krystallen, die isomorph mit denen des As sind. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich. Bei gewöhnlicher Temperatur trockner oder feuchter Luft ausgesetzt, wird es nicht sichtbar angegriffen, aber es oxydirt sich rasch, sobald es bis zum Schmelzen erhitzt wird; bei Rothglühhitze verbrennt es an der Luft mit starkem Glanze und Entwicklung

eines dichten, geruchlosen, weissen Rauches von Antimonoxyd. Lässt man ein geschmolzenes Antimonkügelchen aus einer gewissen Höhe auf den Tisch herabfallen, so zertheilt sich dasselbe im Augenblicke des Auffallens zu einer Menge kleiner leuchtender Kügelchen, die von einem gemeinsamen Mittelpunkt aus nach allen Richtungen auseinanderfahren, zu Antimonoxyd verbrennen und ihren Weg durch abgesetztes weisses Antimonoxyd bezeichnen. Salzsäure und Schwefelsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung auf Antimon, in der Hitze aber bildet sich durch die Einwirkung der ersteren Antimontrichlorid und H, durch die Einwirkung der zweiten Antimonsulfat und Schwefligsäureanhydrid. Salpetersäure oxydirt das Antimon zu einem Gemenge von Antimonsäure und Antimonoxyd, die gebildeten Oxyde sind in Salpetersäure unlöslich.

Das Antimon dient zur Darstellung mehrerer Legirungen und verschiedener chemischer Präparate.

IV. Verbindungen. Das Arsen verbindet sich mit O, S, Cl, Br, J, P und den meisten Metallen direkt, mit H und Fl im status nascens. Die Verbindungen haben eine sehr grosse Aehnlichkeit mit denen des P und werden diesen analog Arsenide genannt. Alle Arsenverbindungen wirken giftig; die besten Gegenmittel sind in Wasser suspendirtes frischgefälltes Eisenhydroxyd oder gebrannte Magnesia.

Die Antimonverbindungen sind denen des Arsens ausserordentlich ähnlich und wenn sie krystallisiren, mit jenen isomorph. Sie wirken in kleiner Menge brechenerregend, in grösserer giftig; das beste Gegenmittel ist Gerbstoff in der Form von Abkochungen der Eichenrinde oder Chinarinde.

## a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Man kennt zwei Verbindungen des Arsens und eine Verbindung des Antimons mit H.

**Arsenwasserstoff** oder **Arsenwasserstoffgas**: $H_3As$, wird dargestellt aus einer durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile bereiteten Legirung von Zink und As, welche in einem Gasentwicklungsapparate mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure übergossen wird. Bei Anwendung der Chlorwasserstoffsäure ist der Prozess folgender:

$$\underset{\text{Zinkarsenid}}{Zn_3As_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{6HCl} = \underset{\text{Zinkchlorid}}{3ZnCl_2} + \underset{\text{Arsenwasserstoff.}}{2H_3As}$$

Ausserdem entsteht es, wenn H im Entstehungszustande mit Arsenig- oder Arsensäure oder irgend einem ihrer Salze in Berührung tritt:

$$\underset{\text{Arsenige Säure}}{H_3AsO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6H} = \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Arsenwasserstoff.}}{H_3As}$$

Mit H gemischt erhält man es daher, wenn man zu einem Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure Arsenig- oder Arsensäure hinzufügt.

Arsenwasserstoff ist ein farbloses, coërcibles, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und selbst in sehr verdünntem Zustande höchst giftiges Gas, dessen V. G. = 39, auf Luft bezogen = 2,695 ist. Hitze zersetzt das Gas in As und H; leitet man es daher durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich vor der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von As, ein sog. Arsenspiegel, ab. Es ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft mit bläulich-weisser Flamme zu Wasser und einem dichten Rauch von Arsenigsäureanhydrid; ist dagegen nicht hinreichend O da, wie dies stets in der Mitte der Flamme der Fall ist, so entsteht Wasser und As. Hieraus erklärt es sich, dass man einen spiegelnden Arsenflecken erhält, wenn man eine kalte Porzellanplatte oder ein kleines Porzellanschälchen einige Sekunden horizontal mitten in die Flamme hält. Hält man hiegegen die Porzellanplatte über die Spitze der Flamme, so erhält man ein vollständig weisses, mattes Sublimat von mikroskopischen Kryställchen von Arsenigsäureanhydrid. Von Wasser wird es nur in geringer Menge aufgelöst. Sowohl das Gas als seine wässrige Lösung sind ohne alle Wirkung auf blaues oder rothes Lakmuspapier. Durch Oxydationsmittel wie Chlor, Salpetersäure etc. wird es zersetzt, und in eine Auflösung von Silbernitrat geleitet, scheidet es daraus metallisches Silber ab, indem sich der H zu Wasser, das As zu arseniger Säure oxydirt.

**Fester Arsenwasserstoff**: $H_2As_4$, bildet sich, wenn man nascirenden H auf Arsensäure bei Gegenwart von Salpetersäure einwirken lässt. Die geringsten Mengen dieser letzteren Säure sind hinreichend, um die Bildung des gasförmigen Arsenwasserstoffs zu verhindern und die des festen zu veranlassen. Er ist ein rothbraunes Pulver, das in der Hitze sich zersetzt.

**Antimonwasserstoff** oder **Antimonwasserstoffgas**: $H_3Sb$, ist noch nicht im Zustande der Reinheit dargestellt worden. Man erhält es, mit H gemischt, wenn man zu Zink und verdünnter Schwefelsäure eine Legirung von Zink und Antimon oder Antimonoxyd bringt, als farbloses, geruchloses, in Wasser unlösliches Gas, welches mit blaugrüner Flamme brennt und dabei einen weissen Rauch von Antimonoxyd verbreitet. Beim Leiten durch eine Glasröhre und Erhitzen des Rohres zur Rothgluth, zerfällt es in H und Antimon, welches sich als glänzender Metallspiegel, Antimonspiegel, in der Röhre abscheidet. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanplatte, so erhält man Antimonflecken.

### b. Verbindungen mit den Nichtmetallen der Chlorgruppe.

Cl, Br und J verbinden sich direkt mit dem Arsen und Antimon, und zwar die beiden ersteren unter Feuererscheinung.

**Arsentrichlorid** oder **Arsenchlorür**: $As'''Cl_3$, entsteht durch Leiten von Cl über Arsen oder wenn man Arsenigsäureanhydrid mit concentrirter Salzsäure erhitzt:

$$As_2O_3 + 6HCl = H_2O + 2AsCl_3.$$

Es bildet eine wasserhelle, giftige, stark rauchende, flüchtige Flüssigkeit, welche bei 132° siedet, mit wenig Wasser versetzt eine syrupdicke Lösung bildet, mit grösseren Mengen Wasser dagegen sich in Arsenigsäureanhydrid und Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$2AsCl_3 + 3H_2O = 6HCl + As_2O_3.$$

Arsenige Säure verflüchtigt sich in Gestalt von Arsentrichlorid, wenn sie mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure erhitzt wird.

**Arsentribromid** oder **Arsenbromür**: $AsBr_3$, bildet eine weisse, krystallinische Masse, die ausserordentlich hygroskopisch ist.

**Arsentrijodid** oder **Arsenjodür**: $AsJ_3$, bildet eine rothe krystallinische Masse.

**Arsentrifluorid** oder **Arsenfluorür**: $AsFl_3$, wird durch Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit Flussspath und Schwefelsäure erhalten und bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit.

**Antimontrichlorid** oder **Antimonchlorür**: $Sb'''Cl_3$, wird erhalten, wenn man durch eine Röhre, in der sich gepulvertes Antimon befindet, Cl leitet, so dass ersteres im Ueberschuss ist oder wenn man ein Gemenge von Antimon und Quecksilberchlorid der Destillation unterwirft:

$$\underset{\text{Antimon.}}{2Sb} + \underset{\text{Quecksilberchlorid.}}{6HgCl_2} = \underset{\text{Mercurochlorid.}}{3Hg''Cl_2} + \underset{\text{Antimontrichlorid.}}{2Sb'''Cl_3}$$

Im wasserhaltigen Zustande erhält man es auch durch Auflösen von Antimonoxyd oder Antimontrisulfid in Salzsäure. Es ist ein durchscheinender gelblicher Körper von fettartiger Consistenz, woher es auch den Namen Antimon- oder Spiessglanzbutter führt. Es kann unzersetzt überdestillirt werden. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und löst sich unverändert in Salzsäure und in wenig Wasser; durch eine grössere Menge Wasser wird es aber zersetzt, indem Chlorwasserstoff und ein weisser Niederschlag von Antimonoxychlorür: $Sb'''\begin{cases}O\\Cl\end{cases}$, entsteht:

$$Sb'''Cl_3 + H_2O = 2HCl + Sb'''OCl.$$

Eine noch basischere Verbindung, das sogenannte Algarothpulver: $Sb'''_4\begin{cases}O_5\\Cl_2\end{cases}$, liefert die Behandlung mit heissem Wasser.

Das Antimonchlorid wirkt sehr ätzend, man wendet es daher in der Chirurgie als Aetzmittel an. Mit Baumöl und Salpetersäure versetzt, dient es zum Brüniren von Eisen- und Stahlwaaren, namentlich der Gewehrläufe, um diesen eine bronceartige Farbe, welche von einem dünnen Ueberzug von metallischem Antimon und Eisenoxyd herrührt, zu ertheilen und sie vor Rost zu schützen.

**Antimonpentachlorid** oder **Antimonchlorid**: $SbCl_5$, stellt man dar, indem man gröblich gepulvertes Antimon mit Chlorgas be-

handelt oder indem man Chlorgas in das geschmolzene Trichlorid leitet. Es bildet eine gelbliche rauchende Flüssigkeit, welche, mit Wasser in Berührung, in Metantimonsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Beim Erhitzen zerfällt es in Antimontrichlorid und Cl. Gleich dem Phosphorpentachlorid gibt das Antimonpentachlorid an viele Körper leicht 2 At. Cl ab und beruht darauf seine Verwendung zur Darstellung anderer Chlorverbindungen.

**Antimontribromid:** $SbBr_3$, ist eine weisse, **Antimontrijodid:** $SbJ_3$, eine rothe krystallinische Masse. Beide werden durch Wasser wie das Chlorid zersetzt.

**Antimontrifluorid:** $SbFl_3$, bildet eine weisse, krystallinische, **Antimonpentafluorid:** $SbFl_5$, eine gummiartige Masse.

## c. Verbindungen mit den Nichtmetallen der Sauerstoffgruppe.

### α. Verbindungen mit Sauerstoff.

Man kennt folgende Oxyde des Arsens und Antimons:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | Arsenigsäureanhydrid. | $Sb_2O_3$ | Antimonoxyd. |
| $As_2O_3$ | Arsensäureanhydrid. | $Sb_2O_5$ | Antimonsäureanhydrid. |

Eine früher angenommene Oxydationsstufe des Antimons, das Antimontetroxyd: $Sb_2O_4$ wird gegenwärtig als eine Verbindung der beiden obigen: $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4$ betrachtet.

### 1. Arsenigsäureanhydrid, arsenige Säure und ihre Salze.

**Arsenigsäureanhydrid:** $As'''_2O_3$, auch weisses oder weisser Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl, genannt, kommt in der Natur nur selten als Arsenblüthe vor.

Man stellt es im Grossen auf den Gifthütten dar, indem man Arsenkies oder andere arsenhaltige Erze in eigenthümlichen Flammenöfen röstet, die mit Condensationsräumen in Verbindung stehen. Das entstandene Arsenigsäureanhydrid setzt sich in diesen Räumen als weisses Pulver ab, das häufig zu einer glasigen Masse schmilzt.

Das Arsenigsäureanhydrid erscheint in zwei verschiedenen Zuständen. Frisch sublimirt bildet es eine farblose, durchscheinende, oder selbst durchsichtige, amorphe, glasartige Masse von muschligem Bruche und einem V. G. von 3,76. An der Luft geht dieselbe allmählig in eine weisse, spröde, undurchsichtige, porzellanartige Masse über, von einem V. G. = 3,63. Die Umwandlung der durchsichtigen in die undurchsichtige Modification besteht in einem blossen Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand. Der Geschmack ist schwach metallisch. Die glasartige Modification ist in Wasser sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei Siedhitze weit leichter löslich als die porcellanartige (1000 Th. Wasser von 15° lösen 9 Th. glasartiges, 2,8 porcellanartiges Arsenigsäureanhydrid). In Salzsäure löst sich das Arsenigsäureanhydrid sehr leicht auf, aus der gesättigten Lösung scheidet es sich krystallinisch aus, im Dunkeln ist hierbei Lichtent-

wicklung zu bemerken. Es löst sich auch in Ammoniak und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in Octaëdern. Beim Rösten arsenhaltiger Erze wird es zuweilen in rhombischen Prismen gewonnen, die durch Sublimiren in Octaëder übergehen. Das Arsenigsäureanhydrid ist also dimorph und amorph. Arsenigsäureanhydrid wird durch Kohle, H und viele Metalle bei schwacher Rothglühhitze reducirt. Durch Behandeln mit Chlorwasser, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure wird es zu Arsensäure oxydirt. Es löst sich in Lösungen von Alkalihydroxyd und -Carbonat, indem sich Arsenite der Alkalimetalle bilden.

Arsenigsäureanhydrid ist eines der stärksten Gifte, und durch dasselbe geschehen die meisten Vergiftungen. Man wendet es zur Darstellung von grünen Farben, z. B. von Schweinfurter Grün, in der Glasfabrikation als Oxydationsmittel, in der Kattundruckerei, sowie als Gift gegen schädliche Thiere an; ferner hindert es die Fäulniss thierischer Stoffe, wesshalb man die zum Ausstopfen bestimmten Thierhäute inwendig mit Arsenikseife einreibt.

**Arsenige Säure**: $H_3As'''O_3$. Diese Säure ist für sich nicht, sondern nur in wässriger Lösung bekannt. Erhitzt man überschüssiges Arsenigsäureanhydrid einige Zeit lang mit Wasser zum Sieden, und lässt dann erkalten, so erhält man eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, von schwach metallischem Geschmacke und entschieden saurer Reaction. Sie neutralisirt Alkalihydroxyde und zersetzt bei Siedhitze Metallcarbonate unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid. Beinahe zur Trockne verdampft, lässt sie octaëdrische Krystalle von Arsenigsäureanhydrid fallen. Die arsenige Säure hat grosse Neigung O aufzunehmen und in Arsensäure überzugehen, namentlich in ihren Verbindungen mit Alkalien, so reducirt sie z. B. Kupferoxyd zu Kupferoxydul, Silberoxyd zu metallischem Silber.

**Arsenite oder arsenigsaure Salze**: $M'_3As'''O_3$. Die Arsenite sind meist ziemlich unbeständige und nicht genau untersuchte Verbindungen. Die Arsenite der Alkalimetalle und des Ammoniums sind löslich und selbst, obgleich schwierig, krystallisirbar. Ihre Lösungen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch das Kohlensäureanhydrid der Luft zersetzt. Man erhält die Alkaliarsenite durch Lösen von Arsenigsäureanhydrid in einer siedenden Lösung von Alkalicarbonat. Die übrigen Arsenite sind unlöslich und werden meistens durch doppelte Zersetzung erhalten, wie:

$$\underset{\text{Kaliumarsenit}}{K_3AsO_3} + \underset{\text{Silbernitrat}}{3AgNO_3} = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{3KNO_3} + \underset{\text{Silberarsenit.}}{Ag_3AsO_3}$$

Die meisten Arsenite werden beim Erhitzen zersetzt.

## 2. Arsensäureanhydrid, Arsensäure und ihre Salze.

**Arsensäureanhydrid**: $As_2O_5$, erhält man, wenn man Arsensäure zum schwachen Rothglühen erhitzt:

$$2H_3AsO_4 - 3H_2O = As_2O_5.$$

Das Arsensäureanhydrid bildet eine weisse, amorphe Masse, die in Wasser nur allmählich, aber in grosser Menge löslich ist. Durch fortgesetzte Berührung mit feuchter Luft wird es theilweise in Arsensäure verwandelt, und wird zu gleicher Zeit zerfliesslich. Bei voller Rothglühhitze zerfällt es in Arsenigsäureanhydrid und O.

**Arsensäure**: $H_3AsO_4$, erhält man durch Oxydation von arseniger Säure mittelst Salpetersäure oder Salpetersalzsäure und Verdampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz. Aus diesem Syrup scheiden sich nach einigen Tagen wasserhaltige Krystalle aus: $H_3AsO_4 \cdot aq$. Erhitzt man dieselben auf 100°, so schmelzen sie zuerst und liefern dann die trockne Säure $H_3AsO_4$ im krystallinischen Zustande. Die trockne Säure zerfliesst an feuchter Luft und löst sich leicht in Wasser auf; die Lösung hat einen sauren metallischen Geschmack und stark saure Reaction. Die Arsensäure wird leicht zu arseniger Säure reducirt und wirkt desshalb wie ein Oxydationsmittel. Sie ist wie die arsenige Säure ausserordentlich giftig.

Erhitzt man Arsensäure auf 180°, so geht sie unter Austritt von Wasser in Pyroarsensäure: $H_4As_2O_7$, und bei weiterem Erhitzen auf 200° in Metarsensäure: $HAsO_3$, über. Diese Anhydrosäuren sind jedoch sehr unbeständig. Sie lösen sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und die entstehenden Lösungen sind von der gewöhnlichen Arsensäure nicht zu unterscheiden.

Die Arsensäure wird, namentlich an Natrium gebunden, in der Zeugdruckerei und in der Theerfarbenbereitung angewendet.

**Arsenate** oder **arsensaure Salze**: $M'_3AsO_4$. Die Arsenate entsprechen genau den Phosphaten, mit denen sie gewöhnlich isomorph sind. Wir haben ein normales und zwei saure Salze, den Formeln $M'_3AsO_4$, $M'_2HAsO_4$ und $M'H_2AsO_4$ entsprechend. Die dreifachsauren Salze sind alle, wie die correspondirenden Phosphate, löslich in Wasser und haben eine saure Reaction. Von den anderthalbfachsauren und normalen Salzen sind nur die der Alkalimetalle löslich in Wasser, und ihre Lösungen zeigen eine mehr oder weniger entschiedene basische Reaction. Man stellt die verschiedenen Alkaliarsenate durch Zersetzen der Alkalicarbonate mit wässriger Arsensäure, oder durch Schmelzen von Arsensäure mit Alkalicarbonat, oder auch auf die Weise dar, dass man Arsenigsäureanhydrid mit Kalium- oder Natriumsalpeter verpufft. Die übrigen Arsenate werden meistens durch doppelte Zersetzung erhalten.

### 3. Antimonoxyd, Antimonhydroxyd und dessen Salze.

**Antimonoxyd** oder **Antimontrioxyd**: $Sb'''_2O_3$, kommt in der Natur in zwei Formen krystallisirt vor, in regulären Octaëdern als Senarmontit und in rhombischen Prismen als Weissspiesglanzerz (Antimonblüthe). Man stellt es am besten dar, in-

dem man Antimon in einem schiefstehenden, lose bedeckten Tiegel zwischen Kohle erhitzt, wobei die Wände des Tiegels, wenig über dem geschmolzenen Metall sich mit zahlreichen, sehr glänzenden Krystallnadeln überziehen. Die Krystalle sind grösstentheils Prismen des rhombischen Systems, theils aber auch reguläre Octaëder. Das Antimonoxyd ist demnach isodimorph mit Arsenigsäureanhydrid.

Das Antimonoxyd bildet eine weisse oder grauweisse krystallinische Masse, ist schmelzbar und in starker Hitze flüchtig. Beim Erhitzen wird es vorübergehend gelb. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Salzsäure und in heissen Lösungen von Weinsäure und von Weinstein; letztere Lösung gibt beim Eindampfen Krystalle von Brechweinstein (Kaliumstibiumtartrat).

**Antimonhydroxyd**: $Sb'''(OH)_3$, ist bis jetzt nicht bekannt. Giesst man eine Lösung von Antimontrichlorid in salzsäurehaltigem Wasser in eine kalte Lösung von Natriumcarbonat, so erhält man einen weissen Niederschlag, der in seiner Zusammensetzung der Formel $SbO_2H$ entspricht. Diese Verbindung ist das erste Anhydrid des Antimonhydroxyds, Sie verliert schon bei Siedhitze Wasser und wird zu Oxyd: $2SbO_2H - H_2O = Sb_2O_3$. Das Antimonhydroxyd verbindet sich nicht nur mit den Säuren zu Antimonsalzen, sondern bildet auch mit Basen Verbindungen, die Antimonite, darin die Rolle einer schwachen Säure spielend. Doch ist es weit mehr basischer als saurer Natur.

**Antimonsalze.** In den Antimonsalzen sind drei Atome H der Säure durch ein Atom Antimon substituirt. Das Antimonhydroxyd hat jedoch grosse Neigung basische Salze zu bilden. Die Antimonsalze sind meist farblos oder gelblich, krystallisiren schwierig und zersetzen sich, mit Wasser zusammengebracht, unter Bildung unlöslicher basischer und löslicher saurer Salze. Man kann desshalb viele Antimonsalze nur durch Vermittlung von viel freier Säure in wässriger Lösung erhalten.

**Antimonsulfat**: $Sb'''_2(SO_4)''_3$, scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser concentrirter Schwefelsäure ab. Wird zum Auflösen des Antimonoxyds verdünnte Schwefelsäure angewandt, so entstehen Gemenge verschiedener Salze, darunter **basisches Antimonanhydrosulfat**: $Sb'''_2\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ O\\ SO_4\end{matrix}\right.$. Beide Salze werden durch Wasser zersetzt.

**Antimonite oder antimonigsaure Salze.** Antimonhydroxyd löst sich leicht in Lösungen von Kalium- und Natriumhydroxyd und bildet damit Antimonite. Diese Verbindungen sind aber sehr unbeständig und es sind bis jetzt nur zwei Natriumverbindungen als schwerlösliche krystallisirte farblose Körper näher bekannt:

$$NaSb'''O_2 \cdot 3aq. \text{ und } NaH_2(Sb'''O_2)'_3.$$

## 4. Antimonsäureanhydrid, Antimonsäure und ihre Salze.

**Antimonsäureanhydrid** oder **Antimonpentoxyd**: $Sb_2O_5$, erhält man durch gelindes Erhitzen der Metantimonsäure: $2HSbO_3 - H_2O = Sb_2O_5$. Es ist ein gelblichweisses Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren.

**Antimonsäure**: $H_3SbO_4$, ist noch unbekannt. Lässt man auf Antimon Salpetersäure einwirken, die ein wenig Chlorwasserstoffsäure enthält, so hat das alsdann entstandene weisse, unlösliche Pulver die Zusammensetzung: $HSbO_3$. Diese Verbindung wurde früher als Antimonsäure bezeichnet, wird aber gegenwärtig, da sie sich zur normalen Antimonsäure verhält wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure, Metantimonsäure genannt. Die Metantimonsäure ist fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ammoniak, schwerlöslich in Salzsäure, aber löslich in Kalium- oder Natriumlauge. Ihre Lösung in Salzsäure bleibt auch auf Zusatz von vielem Wasser klar.

Zersetzt man das Antimonpentachlorid durch Wasser, so scheidet sich eine andere, der Pyrophosphorsäure analoge Säure von der Formel $H_4Sb_2O_7$ als ein weisses Pulver aus, welche früher als Metantimonsäure bezeichnet wurde, gegenwärtig aber Pyroantimonsäure genannt wird. Ihre Bildung erfolgt gemäss nachstehender Gleichung:

$$2SbCl_5 + 7H_2O = H_4Sb_2O_7 + 10HCl.$$

Die Pyroantimonsäure ist in Ammoniak und in vielem kaltem Wasser löslich; aus den Lösungen wird sie durch Zusatz einer Säure gefällt. Sie ist sehr unbeständig und geht bald, selbst wenn sie unter Wasser aufbewahrt wird, in Metantimonsäure über.

**Metantimonate** und **Pyroantimonate** — **Kaliummetantimonat**: $KSbO_3$, erhält man durch Glühen von Antimon mit Kaliumnitrat. Die erhaltene Masse wird, nachdem sie mit kaltem Wasser ausgewaschen, längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt, wodurch sie sich allmählig löst. Die auf diese Art erhaltene Lösung gibt beim Abdampfen bis Syrupsconsistenz beim Erkalten einige weisse, nach völligem Austrocknen aber eine gelbe, durchsichtige Salzmasse. Die Lösung dieses Salzes bringt mit Natriumsalzen keine Fällung hervor.

**Kaliumpyroantimonat**: $K_4Sb_2O_7$, erhält man durch Glühen von Kaliummetantimonat mit einem Ueberschusse von Kaliumhydroxyd. Wäscht man dieses Salz mit kleinen Mengen kalten Wassers, so scheidet sich ein körnig krystallinisches Salz aus, welches **saures Kaliumpyroantimonat** ist und der Formel $\left.\begin{matrix}H_2\\K_2\end{matrix}\right\}Sb_2O_7 \cdot 6\,aq.$ entspricht. Dieses Salz bringt in selbst verdünnten Natriumsalzlösungen krystallinische Niederschläge hervor und dient daher als Reagens auf Natrium. Bei längerer Aufbewahrung als Lösung und namentlich beim Erhitzen geht es in gewöhnliches Kalium-

metantimonat über, welches, wie erwähnt, mit Natriumsalzen keinen Niederschlag gibt.

**Antimontetroxyd:** $Sb_2O_4$, erhält man durch Glühen von Antimonsäureanhydrid, wobei O hinweggeht. Dasselbe entsteht auch unter Aufnahme von O beim Erhitzen von Antimonoxyd an der Luft. Es bildet ein gelbweisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes Pulver, welches weder geschmolzen noch verflüchtigt werden kann. Man betrachtet es als salzartiges Oxyd, d. h. als basisches Antimonanhydrometantimonat (antimonsaures Antimonoxyd):

$$Sb'''\begin{cases}(OH)'_2\\ SbO_3\end{cases} - H_2O = Sb'''\begin{cases}O\\ SbO_3\end{cases}.$$

### β. Verbindungen mit Schwefel.

Arsen und Antimon bilden mit dem S folgende Verbindungen:

$As_2S_2$ Arsendisulfid,
$As_2S_3$ Arsentrisulfid, $Sb_2S_3$ Antimontrisulfid,
$As_2S_5$ Arsenpentasulfid, $Sb_2S_5$ Antimonpentasulfid.

**Arsendisulfid:** $As_2S_2$, besser bekannt unter dem Namen Realgar, findet sich als Mineral von schön rother Farbe in schiefen rhombischen Prismen krystallisirt. Künstlich kann man es erhalten durch Sublimation aus Schwefelarsenmetallen; gewöhnlich aber stellt man es durch Erhitzen von S mit Arsenigsäureanhydrid dar:

$$\underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{2As_2O_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S_7} = \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{3SO_2} + \underset{\text{Arsendisulfid.}}{2As_2S_2}$$

Auf solche Weise dargestellt bildet es eine braunrothe amorphe Masse (rothes Arsenikglas), welche jedoch oft viel Arsenigsäureanhydrid beigemengt enthält. — Es wird als Farbe und in der Feuerwerkerei zur Bereitung des Weiss-Feuers benutzt.

**Arsentrisulfid** oder **Arsensulfür:** $As'''_2S_3$, auch Operment, Auripigment, Rauschgelb genannt, kommt natürlich vor in durchsichtigen, glänzenden, hellgelben Krystallen, die isomorph mit denen des Realgars sind. Künstlich wird es durch Erhitzen von S mit einer grösseren Menge Arsenigsäureanhydrid, jedoch nicht frei von letzterer, erhalten, und bildet dann eine gelbe amorphe Masse (gelbes Arsenikglas). Rein erhält man es, indem man durch eine Auflösung von Arsenigsäureanhydrid in verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoffgas leitet. — Es wird als Malerfarbe benutzt.

**Arsenpentasulfid** oder **Arsensulfid:** $As_2S_5$, erhält man, wenn in eine Lösung von normalem Natriumarsenat Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet wird, wobei ein entsprechendes Sulfarsenat sich bildet:

$$\underset{\text{Natriumarsenat}}{Na_3AsO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{4H_2S} = \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Natriumsulfarsenat.}}{Na_3AsS_4}$$

Auf Zusatz einer Säure fällt das Pentasulfid als gelber Niederschlag heraus:

| $2Na_3AsS_4$ | + | $6HCl$ | = | $6NaCl$ | + | $3H_2S$ | + | $As_2S_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Natriumsulfarsenat | | Chlorwasserstoffsäure | | Natriumchlorid | | Schwefelwasserstoff | | Arsenpentasulfid. |

Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung von Arsensäure oder in die mit einer Säure versetzte Lösung eines Arsenats, so fällt ein Gemenge von Trisulfid und S nieder.

Das Arsenpentasulfid erscheint als blassgelbes Pulver.

Alle drei Sulfide sind schmelzbar und flüchtig; beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie zu Schwefligsäureanhydrid und Arsenigsäureanhydrid. Sie sind unlöslich in Wasser, (Arsentrisulfid löst sich, frisch gefällt, in siedendem Wasser) löslich in Salpetersalzsäure, in alkalischen Sulfiden und Hydrosulfiden, mit welch' letzteren sie Sulfosalze bilden, welche den verschiedenen Oxysalzen des P und As entsprechen.

**Antimontrisulfid** oder **Antimonsulfür**: $Sb'''_2S_3$, kommt in der Natur in nadelförmigen rhombischen Krystallen als Grauspiessglanz oder Antimonglanz vor. Aus der Gebirgsart ausgeschmolzen, wird es in strahligen grauen Massen in den Handel gebracht und heisst Antimonium crudum. Es gibt ein schwarzes Pulver, hat ein V. G. = 4,6 und leitet die Electricität. Durch Schmelzen und rasches Abkühlen wird es amorph, gibt dann ein braunes Pulver, hat ein V. G. = 4,15 und ist ein Nichtleiter der Electricität. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine angesäuerte Lösung eines Antimonsalzes, so erhält man einen orangerothen Niederschlag von Antimonhydrosulfid, welches beim mässigen Erhitzen in das amorphe Trisulfid übergeht, ohne dass es seine rothe Farbe verliert.

Das Antimontrisulfid ist schmelzbar, in starker Hitze flüchtig, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft und löst sich in Salzsäure unter Bildung von Trichlorid auf. Von H und von Eisen wird es beim Schmelzen zu Antimon reducirt. Es löst sich in Alkalisulfiden auf trockenem und nassem Wege zu gelben Sulfosalzen (Sulfantimoniten) auf, und wird aus deren Lösungen durch Säuren gefällt. Auch in Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten löst es sich beim Kochen auf; eine solche Auflösung enthält aber neben Alkalisulfantimonit auch Alkaliantimonit. Beim Erkalten dieser Lösung zerfallen diese Salze zum grossen Theile und es scheidet sich ein Theil Antimontrisulfid, gemengt mit Antimonoxyd, als braunrothes Pulver wieder ab, welches Gemenge unter dem Namen Kermes früher als Medikament vielfach angewandt wurde. Durch Rösten des natürlichen Antimontrisulfids oder durch Zusammenschmelzen von Antimontrisulfid mit Antimonoxyd erhält man die unter dem Namen Antimonglas, Antimonschwefelleber, Metallsafran, Antimonzinnober etc. bekannten Oxysulfide. Diese Präparate werden, mit Ausnahme des Antimon-

zinnobers, der als Farbmaterial Anwendung findet, nur noch in der Thierheilkunde angewendet.

**Antimonpentasulfid** oder **Antimonsulfid**: $Sb_2S_5$. Behandelt man Antimontrisulfid mit S und Natriumcarbonat (auf trocknem oder nassem Wege), so entsteht das sogenannte Schlippe'sche Salz: $Na_3SbS_4$, welches aus seiner Lösung mit 9 Mol. Wasser verbunden, in grossen, blassgelben Tetraedern krystallisirt. Setzt man zur Auflösung desselben eine Säure, so schlägt sich das Pentasulfid nieder.

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = 6NaCl + 3H_2S + Sb_2S_5.$$

Das Antimonpentasulfid ist ein orangegelbes, amorphes Pulver, das dem Trisulfid sehr ähnlich ist und in der Hitze in dieses und S zerfällt. In Salzsäure löst es sich unter Bildung von Antimontrichlorid, Schwefelwasserstoff und S. Es löst sich auch leicht in den Hydroxyden und Sulfiden der Alkalimetalle unter Bildung von Sulfosalzen (Sulfantimonaten), z. B.

$$\underset{\text{Natriumsulfid}}{3Na_2S} + \underset{\text{Antimonpentasulfid}}{Sb_2S_5} = \underset{\text{Natriumsulfantimonat.}}{2Na_3SbS_4}$$

$$\underset{\text{Natriumhydroxyd}}{18NaHO} + \underset{\text{Antimonpentasulfid}}{4Sb_2S_5} = \underset{\text{Natriummetantimonat}}{3NaSbO_3} + \underset{\text{Wasser}}{9H_2O} + \underset{\text{Natriumsulfantimonat.}}{5Na_3SbS_4}$$

Säuren scheiden aus einer solchen Auflösung die ganze Menge des Pentasulfids wieder ab.

Das Antimonpentasulfid wird unter dem Namen Goldschwefel in der Medicin angewendet.

V. Legirungen. Die Mehrzahl der Verbindungen des Arsens mit Metallen sind harte, spröde, den Charakter von Legirungen besitzende Verbindungen; sie sind leichter schmelzbar und besitzen auch einen stärkeren Glanz als die Metalle selbst.

Das Antimon ertheilt den Metallen, mit denen es legirt ist, mehr Härte und Sprödigkeit. Die wichtigeren Legirungen desselben sind folgende:

**Blei-Antimon.** Beide Metalle lassen sich in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammenschmelzen. 1 Th. Antimon und 4 bis 5 Th. Blei geben das Letternmetall, dem man zuweilen auch noch etwas Wismuth hinzufügt. Es ist bleigrau, fein krystallinisch, dehnbar und hart.

**Zinn-Antimon-Zink-Kupfer.** Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Kupfer, 3 Th. Zink, 85,7 Th. Zinn und 10,4 Th. Antimon erhält man eine harte weisse Legirung, das sogenannte Britanniametall, welches zur Herstellung von Löffeln, Leuchtern, Zuckerdosen etc. Anwendung findet.

VI. Erkennung. Die angesäuerten Lösungen der arsenigen Säure und der Arsenite geben mit Schwefelwasserstoff

sogleich, die Lösungen der Arsensäure und Arsenate erst nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, der in Ammoniumsulfid löslich ist. Mit Silbernitrat geben die neutralen Lösungen der Arsenite einen gelben, die Lösungen der Arsenate einen röthlichbraunen Niederschlag; beide Niederschläge sind in Salpetersäure und Ammoniak löslich. Mit Magnesiumsulfat geben die mit Ammoniak und Ammoniumchlorid versetzten Arsenate einen krystallinischen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumarsenat. — Arsen und Arsenverbindungen, die das Arsen an O gebunden enthalten, verbreiten mit Natriumcarbonat auf Kohle erhitzt einen knoblauchartigen Geruch und geben einen in weiter Erfernung von der Probe sich ablagernden Beschlag von Arsenigsäureanhydrid. In den Verbindungen des Arsens mit S erkennt man die Gegenwart des ersteren am besten, indem man sie in einer engen Reductionsröhre von strengflüssigem Glase mit der sechsfachen Menge eines trockenen Gemenges von gleichen Theilen Kaliumcyanid und Natriumcarbonat erhitzt, wobei sich über der erhitzten Stelle ein Spiegel von metallischem Arsen bildet.

Häufig bedient man sich zur Ausmittelung des As der Marsh'schen Arsenprobe, welche auf der leichten Zersetzbarkeit des Arsenwasserstoffs durch Erhitzen beruht. Will man nach dieser Probe irgend eine Substanz auf As prüfen, so bringt man in einen Wasserstoffentwicklungsapparat, in welchem H aus arsenfreiem Zink, Wasser und arsenfreier Schwefelsäure entwickelt wird, eine Auflösung der verdächtigen Substanz, welche durch vorherige geeignete Behandlung das etwa vorhandene As als Sauerstoffverbindung (arsenige Säure oder Arsensäure) enthalten muss, und lässt das sich entwickelnde Gas zuerst ein mit Calciumchlorid gefülltes Rohr passiren, um seine Feuchtigkeit zu condensiren und dann durch eine enge, an einem Ende zu einer feinen Oeffnung verengerte Röhre von schwerschmelzbarem Glase streichen. Man zündet nun das ausströmende Gas an und erhitzt die Glasröhre an irgend einer Stelle. Ist die geringste Spur As vorhanden, so entwickelt sich Arsenwasserstoff, das beim Durchgange durch den erhitzten Theil der Röhre zersetzt wird und in geringer Entfernung von der Flamme einen metallglänzenden Ring von Arsen (Arsenspiegel) gibt. Dieser Arsenring gibt beim Erhitzen einen knoblauchartigen Geruch und ist ferner charakterisirt: $\alpha$) durch sein hellstahlgraues Aussehen. $\beta$) Durch seine Flüchtigkeit: Indem man das Sublimat bei einer Temperatur erhitzt, die beträchtlich unter der Rothglühhitze liegt, kann es leicht aus einem Theil der Röhre in den andern verjagt werden. $\gamma$) Durch seine Umwandlung in Arsenigsäureanhydrid. Nach mehrmals wiederholten Verflüchtigungen des Arsenrings in der Röhre wird derselbe allmählig in regenbogenfarbig schillernde Krystalle von Arsenigsäureanhydrid umgewandelt, die unter der Loupe als octaëdrische und tetraëdrische Formen erscheinen. Erhitzt man diese Krystalle einige Zeit mit wenig Wasser, so erhält man eine Lösung von arseniger Säure, zu deren Erkennung die gewöhnlichen flüssigen Reagentien angewandt werden können. $\delta$) Durch seine Umwandlung in Arsensäure. Erwärmt man den Arsenring mit einem oder zwei Tropfen Salpetersalzsäure, so verschwindet er, und nach dem Verdampfen zur Trockne bleibt ein Rückstand von Arsensäure, der in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt, einen ziegelrothen Niederschlag von Silberarsenat gibt.

Da gewöhnlich das Arsenwasserstoffgas nicht vollständig zersetzt wird, so erhält man auch noch eine Anzahl von Arsenspiegeln auf einem in die Wasserstoffgasflamme gehaltenen Porzellanschälchen. Diese Flecken lösen sich in Natriumhypochlorit vollständig und leicht auf und verhalten sich im Uebrigen ganz wie der in der Glasröhre erhaltene Arsenspiegel.

Alle angesäuerten Lösungen von Antimonverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff einen orangerothen Niederschlag, der in Ammoniumsulfid löslich ist. (Der Niederschlag ist bei den Antimonaten blasser gefärbt, als der, der in den Lösungen von Antimoniten und Antimonsalzen entsteht.) Silbernitrat bringt in alkalischen Antimonlösungen, das heisst in Antimoniten, einen schwarzen Niederschlag hervor, der in Ammoniak unlöslich ist. Angesäuerte Antimonlösungen werden durch vieles Wasser zersetzt, indem weisse Niederschläge entstehen, die in Weinsäure löslich sind. Alkalihydroxyde geben einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag. (Durch die letzteren zwei Reactionen unterscheidet sich das Antimon von Wismuth.) — Antimonverbindungen mit Natriumcarbonat auf Kohle erhitzt geben spröde Metallkörner und einen dichten weissen Beschlag, der beim Erhitzen mit der Reductionsflamme verschwindet.

Um das Antimon in kleiner Menge nachzuweisen und es von dem Arsen zu unterscheiden, verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Marsh'schen Arsenprobe. Der Antimonspiegel, welcher beim Durchgange von Antimonwasserstoff durch eine erhitzte Glasröhre entsteht, bildet sich genau an der erhitzten Stelle der Röhre. Wird in die Flamme ein Stück Glas oder Porzellan gehalten, so erhält man Antimonflecken. Die Antimonspiegel und Antimonflecken unterscheiden sich von den Arsenspiegeln und Arsenflecken: $\alpha$. durch das vergleichsweise Fehlen eines Metallglanzes und durch ihre russartig schwarze Farbe; $\beta$. durch ihre Beständigkeit unterhalb der Rothglühhitze; $\gamma$. dadurch, dass sie sich nicht, wie die Arsenspiegel in die entsprechende Oxydationsstufe verwandeln lassen; $\delta$. dadurch, dass sie mit Salpetersäure behandelt und zur Trockne verdampft, einen Rückstand lassen, der mit einer Lösung von Silbernitrat keinen rothen Niederschlag gibt; und $\varepsilon$. durch ihre Unlöslichkeit in Natriumhypochlorit.

VII. Entdeckung. Die Schwefelverbindungen des As waren schon in den ältesten Zeiten bekannt und wurden auch als Medicamente und Farbmittel benutzt. Das Element aber wurde erst 1694 von Schröder und 1733 von Brandt aus Arsenigsäureanhydrid dargestellt. Geber entdeckte im 8. Jahrhundert das Arsenigsäureanhydrid und Scheele 1775 die Arsensäure.

Einige Verbindungen des Antimons waren schon den Alten bekannt; das Antimon selbst wurde aber erst gegen Ende des 15. Jahrhunderts von Basilius Valentinus beschrieben.

## Wismuth. Bismuthum. Bi.

A. G. = 210; V. G. = 9,9.

I. Vorkommen. Der Wismuth gehört zu den wenig verbreiteteten Metallen. Es findet sich meistens gediegen, im Quarz oder anderem Gestein eingeschlossen; doch wird es auch als Oxyd (Wismuthocker $Bi_2O_3$) und Sulfid (Wismuthglanz $Bi_2S_3$), letzteres isolirt und auch mit anderen Sulfiden verbunden, gefunden.

II. Gewinnung. Die Gewinnung des Wismuths ist sehr einfach und besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuths aus dem Gestein oder der Gangart.

Das Wismuth des Handels ist oft mit S, As, Eisen und anderen Metallen verunreinigt, von denen es dadurch befreit werden kann, dass man es in Salpetersäure auflöst, die Lösung mit überschüssigem Wasser fällt und den Niederschlag von basischem Wismuthnitrat bei mässiger Hitze mittelst eines Gemenges von Kohle und Alkalicarbonat reducirt.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Wismuth ist weiss mit einem Stich in's Röthliche, stark glänzend, wenig hart, sehr spröde und besitzt ein grossblätterig krystallinisches Gefüge; es kann auf einem ähnlichen Wege wie der S (durch Schmelzen und allmähliges Erstarrenlassen) in wohlausgebildeten, irisirenden Rhomboëdern, deren Form der des Würfels sehr nahe kommt, erhalten werden. Es ist isomorph dem Antimon und Arsen. Es schmilzt leicht, schon bei 264° und siedet bei Weissglühhitze. Das Wismuth hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert; zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blauer Farbe zu Wismuthoxyd. Von Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. — Das Wismuth dient zur Darstellung leicht schmelzbarer Legirungen.

IV. Verbindungen. Wismuth geht keine Verbindung mit H ein und documentirt hiedurch und vornehmlich durch seine Sauerstoffverbindungen seine metallische Natur. Die löslichen Wismuthverbindungen sind giftig.

### a. Oxyde.

Es sind drei Oxyde des Wismuths bekannt, nämlich:

$Bi_2O_2$ Wismuthoxydul,
$Bi_2O_3$ Wismuthoxyd,
$Bi_2O_5$ Wismuthsäureanhydrid.

#### 1. Wismuthoxydul.

**Wismuthoxydul** oder **Wismuthdioxyd**: $Bi_2O_2$ entsteht, wenn eine Lösung von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in eine verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd gegossen wird. Es bildet ein grauschwarzes Pulver, welches an der Luft erhitzt leicht zu Wismuthoxyd verglimmt.

#### 2. Wismuthoxyd und Wismuthhydroxyd.

**Wismuthoxyd** oder **Wismuthtrioxyd**: $Bi'''_2O_3$ erhält man durch längeres Schmelzen des Metalls an der Luft oder durch Glühen des Wismuthnitrats. Es bildet ein lichtgelbes Pulver, welches beim Erhitzen sich dunkler färbt, leicht schmilzt und dann zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das geschmolzene Oxyd besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für andere Metalloxyde; so löst es, wie Bleioxyd, die Masse der Schmelztiegel auf. Es löst sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure und anderen Säuren.

**Wismuthhydroxyd**: $Bi'''(OH)_3$ ist bis jetzt nicht bekannt. Versetzt man eine schwache Lösung von Ammoniak oder Kalium-

hydroxid mit einer Lösung von Wismuth in Salpetersäure, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen ein weisses amorphes Pulver bildet und dann in seiner Zusammensetzung der Formel $Bi'''O_2H$ entspricht. Diese Verbindung ist das erste Anhydrid des Wismuthhydroxyds und verhält sich wie eine schwache Basis und ebenfalls wie eine schwache Säure. Schmilzt man das Wismuthanhydroxyd mit Alkalicarbonaten, so treibt es Kohlensäureanhydrid aus und bildet unbeständige Bismuthite. Mit den Säuren bildet es die Wismuthsalze.

### 3. Wismuthsäureanhydrid, Wismuthsäure und ihre Salze.

**Wismuthsäureanhydrid** oder **Wismuthpentoxyd**: $Bi_2O_5$, erhält man beim Erhitzen von Metawismuthsäure auf 130° als ein braunes Pulver. Es zerfällt bei etwas höherer Temperatur in O und Wismuthoxyd.

Die normale **Wismuthsäure**: $H_3BiO_4$, ist nicht bekannt. Erhitzt man Wismuthanhydroxyd mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd zum Sieden, während ein Strom Chlorgas eingeleitet wird, so wird dasselbe ebenso wie die darüberstehende Flüssigkeit bald schön roth gefärbt. Der rothe Bodensatz wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um Kalium- und Wismuthoxyd wegzunehmen, und bei 100° getrocknet. Die so erhaltene Säure: $HBiO_3$, ist der Metantimonsäure analog zusammengesetzt und wird daher Metawismuthsäure genannt. Sie ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich löslich in heisser Kaliumlauge und beim allmähligen Neutralisiren der Lösung erhält man einen röthlichen Niederschlag von Kaliumbismuthat. Die Salze der Metawismuthsäure sind noch sehr unvollständig bekannt. Mit Wismuthoxyd vereinigt sich die Metawismuthsäure in mehreren Verhältnissen. Eine dieser Verbindungen wurde früher für ein eigenthümliches Oxyd, für Wismuthtetroxyd: $Bi_2O_4$ gehalten.

## b. Sulfide.

**Wismuthsulfür** oder **Wismuthtrisulfid**: $Bi'''_2S_3$, findet sich in der Natur als Wismuthglanz in lichtbleigrauen rhombischen Prismen wie auch in dichten Massen. Es entsteht beim Zusammenschmelzen der Bestandtheile und bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen der Wismuthsalze. In verdünnten kalten Säuren ist es unlöslich. Der Wismuthtrisulfid liefert mit den Alkalisulfiden keine löslichen Sulfosalze und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem Antimon- und Arsentrisulfid.

Durch Zusammenschmelzen von Wismuthtrisulfid mit einem Atom Wismuth lässt sich auch die Verbindung $Bi_2S_2$ darstellen.

## c. Wismuthsalze.

Die Wismuthsalze sind meist farblos, krystallisirbar, haben ein bedeutendes Volumgewicht und lassen sich in einer grösseren Menge Wasser nicht auflösen, weil sie dadurch in unlösliche basische

und lösliche saure Salze zersetzt werden. Von säurehaltigem Wasser werden sie gelöst, bei reichlichem Wasserzusatz trüben sich die Lösungen wieder.

**Wismuthtrichlorid** oder **Wismuthchlorür**: $Bi'''Cl_3$, entsteht wenn Cl über gepulvertes Wismuth geleitet, oder wenn Wismuthoxyd in Salpetersalzsäure gelöst wird. Es stimmt in den Eigenschaften, auch dem Verhalten gegen Wasser, vollkommen mit dem Antimontrichlorid überein.

**Wismuthnitrat**: $Bi'''(NO_3)'_3$, erhält man durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure in grossen farblosen, triklinen Prismen mit 5 Mol. Krystallwasser. Die Zerlegung dieses Salzes durch Wasser liefert nach Umständen verschiedene Produkte. Verdünnt man eine Lösung von Wismuthnitrat mit einer mässigen Menge kalten Wassers, so entsteht ein weisser, seidenglänzender Niederschlag, der ein basisches Salz von der Formel: $Bi'''\begin{cases}(HO)'_2\\NO_3\end{cases}$ ist. Frisch gefällt ist die Verbindung in kaltem Wasser ziemlich löslich und noch mehr in Wasser, das etwas Salpetersäure enthält; aber nach einer unbestimmten Zeit wird die Lösung trübe, indem sich ein undurchsichtiger weisser Niederschlag absetzt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag ist, und der ursprüngliche Niederschlag wird nach einiger Zeit ganz unlöslich und bildet das sogenannte Magisterium Bismuthi, das als Heilmittel dient. In der Wärme bilden sich noch basischere Verbindungen, von denen überhaupt eine grössere Anzahl bekannt ist.

V. Legirungen. Das Wismuth befördert die Schmelzbarkeit der Metalle, mit denen es legirt ist. Seine Legirungen dienen daher um Abklatsche (Clichés) von Holzschnitten, Formen u. s. w. zu machen. Die wichtigsten derselben sind:

**Wismuth-Blei-Zinn.** Als Rose'sches Metall bezeichnet man eine Legirung aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth; es schmilzt schon bei 94°, also unter dem Siedepunkt vom Wasser.

**Wismuth-Blei-Cadmium.** Cadmium besitzt wie Wismuth in hohem Grade das Vermögen, den Schmelzpunkt der Legirungen zu erniedrigen. Die Legirung von 1 Th. Cadmium, 7 Th. Wismuth und 6 Th. Blei schmilzt bei 82°.

**Wismuth-Blei-Zinn-Cadmium.** Als Wood'sches Metall bezeichnet man eine durch successives Eintragen von 8 Th. Blei, 16 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn und 3 Th. Cadmium in einem vorsichtig erhitzten Tiegel erhaltene, fast silberweisse Legirung. Dasselbe erweicht bei 55° und ist einige Grade über 60° vollständig flüssig, so dass man auf jedem Stückchen Papier über einer Kerzenflamme eine kleine Menge davon verflüssigen kann. Theelöffel daraus hergestellt schmelzen in jedem heissen Getränke.

VI. Erkennung. Die angesäuerten Lösungen der Wismuthsalze werden, vorausgesetzt dass sie nicht zu sauer sind, durch

überschüssiges Wasser zersetzt, indem weisse Niederschläge entstehen, die unlöslich in Weinsäure sind. Schwefelwasserstoff ruft die Bildung eines schwarzen Niederschlags von Wismuthtrisulfid hervor, der unlöslich in verdünnter Salzsäure und in Ammoniumsulfid ist. Alkalihydroxyde bringen einen weissen, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag hervor. — Mit Soda vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, geben die Wismuthverbindungen ein sprödes Metallkorn, während sich die Kohle mit einem in der Hitze braunrothen, in der Kälte gelb erscheinenden Beschlag bedeckt.

VII. Entdeckung. Das Wismuth ist seit dem 15. Jahrhundert als ein eigenthümliches Metall bekannt, wurde aber erst 1739 von Pott näher studirt.

## §. 60. Platingruppe.

### (Vierwerthige Metalle.)

Die Metalle dieser Gruppe, welche wegen ihrer Aehnlichkeit mit Platin den gemeinschaftlichen Namen Platinmetalle erhalten haben, zersetzen das Wasser auch nicht in der Glühhitze, werden von Säuren nicht angegriffen und nur von chlorhaltigen Flüssigkeiten, wie Salpetersalzsäure, aufgelöst. Sie verbinden sich schwer mit O und ihre Oxyde lassen sich sämmtlich durch eine entsprechend hohe Temperatur zerlegen. Sie lassen sich nach ihrer Atomgrösse und ihrem Volumgewichte in zwei Gruppen theilen, indem je drei derselben gleiche oder nahezu gleiche Atomgewichte und ungefähr dasselbe Volumgewicht besitzen:

| | A.-G. | V.-G. | | A.-G. | V.-G. |
|---|---|---|---|---|---|
| Platin | 197,4 | 21,2 | Palladium | 106,6 | 11,8 |
| Iridium | 197,4 | 22,7 | Rhodium | 104,4 | 12,1 |
| Osmium | 199,4 | 21,4 | Ruthenium | 104,4 | 11,4 |

In ihrem chemischen Verhalten zeigen aber nicht die drei Metalle einer Gruppe die grösste Aehnlichkeit, sondern je ein Metall der ersten und das ihm gegenüberstehende der zweiten Gruppe stehen sich am nächsten und bilden die meisten gleichartig constituirten und isomorphen Verbindungen, wobei sie sich in dem Sinne ergänzen, dass das eine Metall vorzugsweise die Verbindungen bildet, welche das andere nur in unvollkommener Weise zur Erscheinung bringt.

## Platin. Pt.

A. G. = 1971,4; V. G. = 21,2.

1. Vorkommen. Das Platin findet sich nur gediegen, aber nie rein, sondern legirt mit Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium und Ruthenium. Die erwähnten Legirungen führen den Namen Platinerze und finden sich in grösseren und kleineren metallischen

Körnern, begleitet von Gold, Kupfer, Chromeisenstein, Quarz und anderen Mineralien meistens im aufgeschwemmtem Lande und dem Sande der Flüsse in Südamerika und am Ural. Auch enthalten die meisten Silbererze Spuren von Platin und ist desshalb fast alles nicht aus Scheidereien stammende Silber platinhaltig.

II. Gewinnung. Um aus den Platinerzen das Platin zu gewinnen, schmilzt man dieselben mit Blei und Bleiglanz in irdenen Tiegeln unter Umrühren ein, wobei das in dem Erz enthaltene Eisen sich mit dem S des Bleiglanzes verbindet, während die Platinmetalle sich mit dem Blei legiren. Dann leitet man so lange einen Strom Luft in den Tiegel, als noch Schwefligsäureanhydrid entweicht und fügt hierauf dem Gemenge etwas Braunstein und Glas hinzu. Es bildet sich alsdann eine schmelzbare, mangan-, eisen- uud kupferhaltige Schlacke, welche sich nach dem Erkalten leicht von der Legirung des Platins und Bleis trennen lässt. Die Legirung wird hierauf ähnlich wie bei Raffinirung des Silbers durch eine Art Abtreibung gereinigt. Das so erhaltene Platin enthält noch ein wenig Blei, Osmium, Iridium und Rhodium und wird durch anhaltendes Schmelzen in einem Kalktiegel im Knallgasgebläse gefeint. Hierbei werden alle fremden Metalle verflüchtigt oder von der porösen Masse des Tiegels aufgesaugt.

Nach der älteren Methode erhält man das Platin dadurch, dass man die Erze hintereinander mit Salpetersäure, Salzsäure und kalter Salpetersalzsäure behandelt, um die beigemengten Metalle (Kupfer, Silber, Gold) zu entfernen, dann mit Wasser wascht und mit Salpetersalzsäure kocht, in welchem sich Platin, Iridium und Palladium lösen. Zur Entfernung des letzteren neutralisirt man die überschüssige Säure und versetzt die Lösung mit Quecksilbercyanid, welches alles Palladium als Palladiumcyanid fällt. Die rückständige Lösung wird hierauf mit Salmiak versetzt und der gebildete Niederschlag von Platinsalmiak nach dem Auswachsen und Trocknen geglüht, wobei unter Abscheidung von Cl, Ammoniak und Wasser, metallisches Platin zurückbleibt.

Das nach einer der besprochenen Methoden erhaltene Platin enthält noch etwas Iridium. Will man chemisch reines Platin haben, so löst man käufliches Platin in Salpetersalzsäure und fügt der Lösung unter Lichtabschluss Kalkmilch hinzu. Das Iridium wird als Oxyd gefällt; man filtrirt und fällt das Platin in dem Filtrat durch Ammoniumchlorid, wascht den Niederschlag und glüht ihn.

III. Eigenschaften und Anwendung. Das Platin hat eine grauweisse Farbe, starken Glanz, ist sehr hämmerbar, ductil und zähe, härter als Silber und im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar. In der Flamme des Knallgasgebläses oder in mit Hilfe von O verbranntem Leuchtgas schmilzt es leicht; beim Erstarren zeigt es, wie Kupfer und Silber, die Erscheinung des Spratzens. In der Weissgluth ist es wie das Eisen schweissbar. Durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid erhält man das Metall in sehr porösem,

schwammförmigem Zustande als Platinschwamm. Noch feiner vertheilt bildet es den Plantinmohr oder das Platinschwarz. Dieses wird durch Erhitzen einer Auflösung von Platinchlorid mit Zucker und Natriumcarbonat erhalten. Das Platinschwarz ist ein feines, sammtschwarzes Pulver, welches aber bei Beginnen der Glühhitze grau wird und dann die Beschaffenheit des Platinschwamms angenommen hat. Platin hat die Eigenschaft Gase und Dämpfe auf seiner Oberfläche reichlich zu verdichten und dadurch häufig zu chemischen Verbindungen Veranlassung zu geben, wovon bereits früher Seite 39, 87 und 200 die Rede war. Schon im compacten Zustande, als Draht oder Blech, äussert es eine solche Wirksamkeit, die aber weit kräftiger bei dem Platinschwamm und Platinschwarz hervortritt, weil dieselben ihrer Porosität wegen eine viel grössere Oberfläche besitzen, als eine gleiche Quantität Draht oder Blech. Das Platin verändert sich an der Luft auch in der Hitze nicht, ist unlöslich in Säuren und kalter Salpetersalzsäure, löst sich aber in heisser Salpetersalzsäure. In Legirung mit anderen Metallen kann es aber auch zum Theil von Salpetersäure angegriffen werden, vorausgesetzt, dass die anderen Metalle in Salpetersäure löslich sind. Es wird von schmelzenden Alkalihydroxiden und schmelzendem Salpeter oxydirt.

Das Platin wird wegen seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen die gewöhnlichen Agentien und wegen seiner Schwerschmelzbarkeit zu Gefässen für die Behandlung von Säuren, zum Schmelzen, Glühen u. dgl. verarbeitet. Bei deren Gebrauch ist jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Platin von kochenden concentrirten Laugen und namentlich von schmelzenden Hydroxiden, Sulfiden, Nitraten und Cyaniden der Alkalien etwas angegriffen wird, dass es mit P, As, Bo, Si und den meisten Metallen leicht schmelzbare Verbindungen bildet und dass diese Stoffe bei Gegenwart von Platin theilweise leichter als sonst aus ihren Verbindungen abgeschieden werden. Aus diesem Grunde darf man Platintiegel nicht zwischen Kohle glühen, indem das Platin aus derselben C und Si aufnimmt und dadurch sehr spröde wird. In der Form von Platinschwamm und Platinmohr benutzt man es zur Vereinigung von Gasen, zu den Döbereiner'schen Zündmaschinen u. s. w.

IV. Verbindungen.

**Platinoxydul**: $Pt''O$ und **Platinhydroxydul**: $Pt''(OH)'_2$. Das Platinoxydul oder Platinooxyd wird beim schwachen Erhitzen des Hydroxyduls als graues Pulver erhalten. Es zerfällt beim Glühen in O und Metall.

Das Platinhydroxydul stellt man durch Zersetzung des Platinchlorürs mit schwach erwärmter Kaliumlauge dar. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches sich mit den Säuren träge zu braunen, unbeständigen Salzen verbindet, die nicht krystallisirt erhalten werden können.

**Platinoxyd**: $PtO_2$ und **Platinhydroxyd**: $Pt(OH)'_4$. Das Platinoxyd oder Platinioxyd wird durch schwaches Glühen des Hydroxyds als schwarzes, in höherer Temperatur in O und Metall zerfallendes Pulver erhalten.

Das Platinhydroxyd bereitet man durch Zerlegung von Platinchlorid mit überschüssiger Natriumlauge und nachherigen Zusatz von Essigsäure. Dabei wird das Platinhydroxyd von dem Alkali vollständig gelöst und durch die Säure alsdann ausgefällt. Das Platinhydroxyd bildet ein gelbbraunes Pulver, welches sich mit den Säuren zu dunkelbraunen, sehr unbeständigen, nicht krystallisirbaren Salzen verbindet. Mit Basen vereinigt es sich leichter zu constanten Verbindungen, den platinsauren Salzen oder Platinaten, von denen einige selbst krystallisirt erhalten werden können.

**Platinsulfür** oder **Platinosulfid**: $Pt''S$ und **Platinsulfid** oder **Platinisulfid**: $PtS_2$, stellt man auf dem Wege der doppelten Zersetzung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die entsprechenden Chloride dar. Diese Sulfide bilden schwarze, amorphe Körper, welche sich in Alkalisulfiden lösen und die Rolle von Säureanhydrosulfiden spielen.

**Platinchlorür** oder **Platinochlorid**: $Pt''Cl_2$, wird durch gelindes Erhitzen von Platinchlorid als dunkelgrau-grünes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure lösliches Pulver erhalten. Es bildet mit verschiedenen Metallchloriden Doppelsalze.

**Platinchlorid** oder **Platinichlorid**: $PtCl_4$, entsteht beim Auflösen von Platin in Salpetersalzsäure. Wird die gelbe rothe Lösung verdampft, so erhält man Krystalle von der Formel $PtCl_4 + 2HCl$, welche beim Erhitzen Chlorwasserstoff abgeben und braunes, zerfliessliches Platinchlorid hinterlassen, welches sich in Wasser mit schön rothgelber Farbe löst. Die Lösung röthet Lakmus, schmeckt adstringirend und färbt die Haut braunschwarz. Auch in Alkohol ist es löslich. Beim Erhitzen zerfällt es in Cl und Platinchlorür, welches bei Glühhitze weiter in Cl und Platin zerfällt.

Das Platinchlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelsalze. Kaliumplatinchlorid: $\left\{\begin{matrix}2KCl\\PtCl_4\end{matrix}\right\}$ fällt beim Vermischen einer Kaliumsalzlösung mit Platinchlorid als citrongelbes, schweres krystallinisches, in Wasser schwerlösliches, in Alkohol unlösliches Pulver nieder. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von Kaliumchlorid und Platin. Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak): $\left\{\begin{matrix}2NH_4Cl\\PtCl_4\end{matrix}\right\}$ wird in entsprechender Weise erhalten und unterscheidet sich äusserlich nur durch seine etwas hellere Farbe. Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platin als sogenannten Platinschwamm. Auf der

Bildung dieser beiden Salze beruht die Anwendung des Platinchlorids als Reagens auf Kalium- und Ammoniumverbindungen.

Natriumplatinchlorid: $\left\{\begin{matrix}2NaCl\\PtCl_4\end{matrix}\right\}$ . 6aq., bildet hellgelbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche trinkline Krystalle.

**Platincyanür** oder **Platinocyanid**: $Pt''Cy_2$ wird durch gelindes Erhitzen des Ammonium-Platincyanürs als amorphes, gelbes, in Wasser, Säuren und Alkali unlösliches Pulver erhalten. Es bildet eine grosse Anzahl von Doppelcyaniden, wovon mehrere durch ihr Farbenspiel ausgezeichnet sind.

**Kaliumplatinocyanid**: $K_2Pt''Cy_4$ . 3 aq., stellt man durch Auflösen von Platinchlorür in Kaliumcyanidlösung dar. Das Salz krystallisirt in langen rhombischen Säulen, die im reflectirten Lichte blau, im durchfallenden gelb sind, an der Luft leicht verwittern und in Wasser und Alkohol löslich sind.

**Kupferplatinocyanid**: $CuPt''Cy_4$, erhält man durch Fällen einer Lösung von Kaliumplatinocyanid mit Kupfersulfat als hellgrünen, in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag. Wird derselbe ausgewaschen, in Wasser aufgeschwemmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man unter Ausscheidung von Kupfersulfür eine Lösung von

**Wasserstoffplatinocyanid**: $H_2Pt''Cy_4$, die beim Verdunsten die Verbindung als eine gold- und kupferfarben schillernde krystallinische Masse hinterlässt. Sie zerfliesst an der Luft, röthet Lakmus und zersetzt die Carbonate unter Aufbrausen. Das auf solche Weise erhaltene

**Magnesiumplatinocyanid**: $MgPt''Cy_4$ . 7aq., krystallisirt in prachtvoll rothen quadratischen Prismen, welche auf einigen Flächen grün, auf andern blau schillern. Seine Auflösung in Wasser ist farblos.

Man nimmt in diesen Verbindungen, ähnlich wie bei den Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen ein zusammengesetztes Radical an, welches Platin und die Elemente des Cyans in näherer Verbindung enthält und bezeichnet dieses als Platinocyan: $(Pt''Cy_4)''$.

**Platinammoniumverbindungen.** Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür und Platinchlorid entstehen eigenthümliche Verbindungen, welche als Salze mehrerer Ammoniumarten betrachtet werden können, in welchen H theilweise durch Pt'' oder $Pt^{IV}$ und durch Ammonium ersetzt ist. Erhitzt man Platinchlorür so lange mit Ammoniakflüssigkeit, bis es sich aufgelöst hat, so scheidet sich aus der Lösung beim Verdunsten eine Verbindung in farblosen Prismen ab, deren empirische Formel $N_4H_{12}PtCl_{12}$ ist und welche als die Chlorverbindung eines Ammoniums betrachtet werden kann, in welchem 1 *Atom* H durch Platin und ein zweites durch Ammonium vertreten ist $= \left.\begin{matrix}H_4\\Pt''\\(NH_4)'_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$.

Man hat sie **Platinodiammoniumchlorid** (Reiset's Base) genannt. Durch Schwefelsäure wird dieses Salz unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in das entsprechende Sulfat: $\left.\begin{matrix}H_4\\Pt''\\(NH_4)'_2\end{matrix}\right\}N_2SO_4$, verwandelt. Durch Zersetzung dieses Salzes mittelst Barytwasser und Verdampfen des Filtrates bei abgehaltener Luft erhält man das **Platinodiammoniumhydroxid**: $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_4\\Pt''\\(NH_4)'_2\end{matrix}\right\}N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Es bildet eine geruchlose krystallinische Masse, welche an der Luft Wasser und Kohlensäureanhydrid anzieht und fast so ätzend wie Kaliumhydroxyd ist. Mit Säuren bildet es Salze, aus denen Alkalihydroxyde kein Ammoniak entwickeln. Beim Erhitzen verliert es Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base, das **Platinoammoniumoxyd**: $\left.\begin{matrix}H_6\\Pt''\end{matrix}\right\}N_2O$. Dasselbe ist in Wasser unlöslich und bildet mit Säuren schwerlösliche, beim Erhitzen verpuffende Salze.

V. Legirungen. Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht; die meisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und dürfen daher, wie bereits erwähnt, in Platingefässen Metalle oder Verbindungen, woraus sich Metalle reduciren können, nicht zum Glühen erhitzt werden.

VI. Erkennung. Schwefelwasserstoff bringt in sauren und neutralen Platinlösungen in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen einen schwarzbraunen Niederschlag hervor, welcher in Ammoniumsulfid löslich, in Salz- und Salpetersäure aber unlöslich ist. Ammoniumsulfid bewirkt sofort eine schwarzbraune Fällung. Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid bewirken in nicht allzuverdünnten Lösungen von Platiniverbindungen krystallinische orangegelbe Niederschläge von Kalium- oder Ammonium-Platinchlorid; mit Platinoverbindungen geben sie keine Fällung. Zinnchlorür und Ferrosulfat bringen keine Fällung hervor.

VII. Entdeckung. Das Platin war schon lange Zeit in den Goldwäschereien Südamerika's bekannt und wurde wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem Spanischen „platinja, silberähnlich" genannt. 1741 wurde es von Wood nach Europa gebracht und hier 1752 von Wollaston und Scheffer als eigenthümliches Metall erkannt und beschrieben.

## Palladium. Pd.

A. G. = 106,6; V. G. = 11,8.

Das Palladium ist ein steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, Oure poudre (faules Gold) kommt es vor und wird das meiste in den Handel kommende Palladium aus demselben gewonnen.

Das Palladium ist fast silberweiss, so geschmeidig und schwerschmelzbar wie Platin und wie dieses schweissbar. Es läuft beim Erhitzen an der Luft durch Oxydation blau an, verliert aber die Oxydschicht in Weissglühhitze wieder. In Salpetersäure und Salpetersalzsäure löst es sich zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit auf. Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden und Salpeter erleidet es Oxydation. Aus seinen Verbindungen wird es durch alle Metalle, welche Silber reduciren, nicht aber durch dieses Metall gefällt. Wendet man Palladium als negativen Pol einer wasserzersetzenden Batterie an, so absorbirt dasselbe das 900fache seines Volumens H. Durch die Aufnahme des H wird das Volumgewicht, die Geschmeidigkeit, wie die Leitungsfähigkeit für Electricität des Palladiums verringert. Mit H beladenes Palladium wirkt stark reducirend, ungefähr so wie H in statu nascendi. Es zeigt sich demnach nach entgegengesetzter Richtung beim Palladium dieselbe Erscheinung wieder wie beim Platin; dort wirkt der in den Poren des Metalls condensirte O stark oxydirend, hier der absorbirte H stark reducirend.

Da die Farbe des Palladiums sich jener des Silbers nähert, Schwefelwasserstoff es aber nicht verändert, während Silber damit schwarz wird, so benutzt man es zuweilen zur Herstellung von feinen Gradeintheilungen für Messinstrumente.

Mit dem O bildet das Palladium drei Oxyde: $Pd_2O$, $PdO$ und $PdO_2$; sie sind schwarz und für sich reducirbar. Mit Cl bildet es zwei Chloride: das **Palladiumchlorür**: $Pd''Cl_2$, welches mit Ammoniak den Ptatinoammoniumverbindungen analoge Verbindungen erzeugt, und das **Palladiumchlorid**: $PdCl_4$, welches gut krystallisirende Verbindungen mit den Chloriden der Alkalimetalle eingeht.

Das Palladium wurde 1803 von Wollaston entdeckt.

## Iridium. Ir.

A. G. = 197,4; V. G. = 21,15.

## Rhodium. Rh.

A. G. = 104,4; V. G. = 12,1.

Das Iridium ist ein stahlgraues, hartes und sprödes Metall. Es ist bei Rothgluth etwas hämmerbar, schwerer schmelzbar als Platin. Es löst sich weder in Salpetersäure noch in Salpetersalzsäure, wird aber durch Zusammenschmelzen mit Salpeter oxydirt. Auf ähnliche Weise wie aus Platin lässt sich auch aus Iridium ein feines schwarzes Metallpulver, das Iridiumschwarz, erhalten, welches gleichfalls auf Gase sehr verdichtend wirkt und als schwarze Farbe in der Porzellanmalerei Anwendung findet. Die Verbindungen des Iridiums werden nur bei starker Glühhitze zersetzt.

Das Rhodium ist ein fast silberweisses glänzendes, sehr dehnbares und hämmerbares Metall. Es ist schwerer schmelzbar als Platin und leichter als Iridium. In Säuren und Salpetersalzsäure ist es unlöslich, verbindet sich aber bei erhöhter Temperatur direct mit Cl und wird beim Schmelzen mit Salpeter oder saurem Kaliumsulfat oxydirt. Es wird aus seinen Verbindungen durch blosses Erhitzen nur bei sehr hoher Temperatur reducirt. Eine Legirung von Rhodium und Platin ist sehr geschmeidig, höchst streng flüssig und wird von Salpetersalzsäure nicht angegriffen; sie wird deshalb zur Herstellung chemischer Geräthschaften angewendet. In geringer Menge dem Stahl zugesetzt, soll es die Härte des letzteren erhöhen (Rhodiumstahl).

Das Iridium wurde 1804 von Tennant, das Rhodium 1804 von Wollaston entdeckt.

## Osmium. Os.

A. G. = 199,4; V. G. = 21,4.

## Ruthenium. Ru.

V. G. = 104,4; V. G. = 11,4.

Das Osmium stellt eine bläulichweisse, metallglänzende poröse oder dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Es ist unter gewöhnlichem Luftdruck nicht schmelzbar, indem es sich bei sehr hoher Temperatur direct in Dampf verwandelt. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon in schwacher Glühhitze zu **Osmiumtetroxyd**: $OsO_4$, welches sehr flüchtig ist, einen durchdringenden chlorähnlichen Geruch hat und als Dampf selbst in geringer Menge die Athmungsorgane und Augen heftig angreift. Auch von Salpetersäure, sowie von Salpetersalzsäure wird das Osmium in Osmiumtetroxyd übergeführt.

Das Ruthenium ist ein grauweisses sprödes Metall, schwerer schmelzbar als Iridium, bei hoher Temperatur flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft erleidet es Oxydation, wird aber von Säuren, selbst von Salpetersalzsäure kaum angegriffen.

Das Osmium wurde 1803 von Tennant, das Ruthenium 1843 von Claus entdeckt.

# §. 61. Vanadingruppe.

(Fünfwerthige Metalle.)

Die Metalle dieser Gruppe bilden eine ganze Reihe von Chloriden und Oxyden. Ihre Pentaoxyde sind Säureanhydride. Sie sind wegen ihres spärlichen Vorkommens in der Natur noch wenig erforscht.

## Vanadin. V.

A. G. = 51,3; V. G. = 5,5.

Das Vanadin ist ein sehr seltenes Metall, das als Bleivanadinat (Vanadinbleierz) und als Beimengung in kleiner Menge in manchen Kupfer- und Eisenerzen sich vorfindet. Das metallische Vanadin stellt man dar, indem man

Dämpfe von Vanadinchlorid mit überschüssigem H gemischt durch glühende Röhren leitet. Es überzieht die Röhrenwand zum Theil mit metallglänzenden, spiegelnden Rinden, zum Theil bildet es ein Aggregat schwarzer oder brauner Krystallblättchen, löst sich in Salpetersäure leicht auf und verbrennt, an der Luft erhitzt, allmählig zu Vanadinsäureanhydrid.

**Vanadinoxydul:** $Vd_2O_2$, bildet ein graues, metallglänzendes, in Säuren lösliches Pulver. Seine Lösung absorbirt aus der Luft O und wird dabei blau.

**Vanadinoxyd:** $Vd_2O_3$, entsteht durch Glühen von Vanadinsäureanhydrid im Wasserstoffstrome und stellt ein schwarzes, glänzendes, in Säuren unlösliches Pulver dar, das beim Erhitzen an der Luft zu Vanadinsäureanhydrid verbrennt.

**Vanadintetraoxyd:** $Vd_2O_4$, ist ein indigoblaues in Säuren lösliches Pulver. Die blaue Lösung des oxydirten Oxyduls enthält das Tetroxyd.

**Vanadinsäureanhydrid:** $Vd_2O_5$, wird durch Glühen von Ammoniumvanadinat als dunkelrothe, schmelzbare, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse erhalten. Es ist wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich. Mit den Basen bildet es Salze, welche sich von den in freiem Zustande nicht existirenden Säuren $H_3VdO_4$ und $HVdO_3$, also Vandinsäure und Metavanadinsäure ableiten.

**Vanadinchloride.** Es sind die Chloride $VdCl_3$, $Vd_2Cl_4$, $Vd_2Cl_8$ und die Oxychloride $Vd\begin{cases}Cl\\O\end{cases}$, $Vd_2\begin{cases}Cl\\O_2\end{cases}$, $Vd\begin{cases}Cl_2\\O\end{cases}$ und $Vd\begin{cases}Cl_3\\O\end{cases}$ bekannt.

Die Vanadinverbindungen färben die Phosphorsalz- und Boraxperle in der äusseren Flamme gelb, in der inneren smaragdgrün.

Das Vanadin wurde 1830 von S e f s t r ö m entdeckt.

## Tantal. Ta. — Niob. Nb.

A. G. = 182. — A. G. = 94.

Diese beiden seltenen Elemente finden sich stets zusammen, namentlich in dem T a n t a l i t und C o l u m b i t, in welchen Mineralien ihre isomorphen höchsten Oxyde — Tantalsäureanhydrid: $Ta_2O_5$ und Niobsäureanhydrid: $Nb_2O_5$ — enthalten sind. Die vollständige Trennung und Reindarstellung dieser Säureanhydride ist sehr schwierig und umständlich. Die Metalle selbst kennt man nur in Gestalt von dunkeln, unzusammenhängenden, pulverförmigen Produkten.

Das Tantal wurde 1801 von H a t c h e t, das Niob 1844 von H. R o s e entdeckt.

# §. 62. Wolframgruppe.

(S e c h s w e r t h i g e M e t a l l e.)

Die Metalle dieser Gruppe bilden flüchtige Chloride und ihre Trioxyde sind Säureanhydride. Sie sind ziemlich selten und zeigen in ihrem chemischen Verhalten einige Aehnlichkeit mit Chrom.

## Wolfram. W.

A. G. = 184; V. G. = 16,6.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern als Wolframsäureanhydrid, häufiger in wolframsauren Salzen, hauptsächlich als Ferrowolframat (W o l f r a m e r z), Calciumwolframat (S c h e e l i t)

und Bleiwolframat (Scheelbleierz). Das Metall erhält man durch Glühen von Wolframsäureanhydrid mit Kohle oder in einem Strome von Wasserstoffgas in Gestalt eines eisengrauen, unschmelzbaren Pulvers. Es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, läuft an derselben beim Erhitzen blau an. entzündet sich dann und verbrennt zu Wolframsäureanhydrid; auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäureanhydrid oxydirt. Ein kleiner Zusatz von Wolfram zu Stahl erhöht dessen Härte und gibt ihm andere werthvolle Eigenschaften (Wolframstahl).

**Wolframoxyd** oder **Wolframdioxyd**: $WO_2$, entsteht bei mässigem Erhitzen von Wolframsäureanhydrid in H als schwarze braunes oder kupferrothes glänzendes Pulver.

**Wolframsäureanhydrid** oder **Wolframtrioxyd** $WO_3$, lässt sich am besten aus dem Wolframerz darstellen, indem man dieses, fein pulverisirt, mit Salpetersalzsäure kocht. Das Wolframsäureanhydrid bleibt als blassgelbes Pulver zurück, welches in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure in reinem Zustande ausgeschieden wird. Es bildet ein gelbes, unschmelzbares, nicht flüchtiges, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Die normale Wolframsäure: $H_6WO_6$, ist kaum bekannt. Wird Wolframhexachlorid mit Wasser oder feuchter Luft zusammengebracht, so verwandelt es sich unter Bildung von Salzsäure in $H_4WO_5$, d. h. eine Wolframsäure, entstanden durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus dem Mol. der normalen Säure. Dieselbe Anhydrosäure entsteht, mit merklichen Mengen eines sauren, wolframsauren Salzes verunreinigt, auch aus Lösungeu von wolframsauren Salzen auf Zusatz von nicht zu überschüssiger Salzsäure. Die Säure $H_4WO_5$ ist lebhaft gelb gefärbt und verwandelt sich, über Schwefelsäure getrocknet in $H_2WO_4$, ohne die Farbe zu ändern. Diese Säure ist in Wasser unlöslich. Die beiden Anhydrosäuren sowie das Wolframsäureanhydrid lösen sich leicht in ätzenden oder kohlensauren Alkalien und liefern mit diesen meist leicht lösliche, krystallisirbare Salze von verschiedener Zusammensetzung, von denen das Natriumsalz gebraucht wird, um Gewebe und Kleidungsstoffe schwer verbrennlich zu machen. Die übrigen Salze dieser Säure mit anderen Basen sind in Wasser unlöslich. Werden gelöste Wolframate mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so löst sich die abgeschiedene Wolframsäure wieder auf und verwandelt sich in Metawolframsäure, $H_2W_4O_{13} + 8H_2O$, eine Modification der Wolframsäure, welche in Wasser löslich, stark sauer ist, fast nur lösliche, krysallisirbare Salze liefert und aus ihren Salzen durch Säuren nicht gefällt wird. Wird ihre Auflösung gekocht oder mit einer Base gesättigt, so geht sie in gewöhnliche Wolframsäure über.

**Wolframpentoxyd**: $W_2O_5$, entsteht, wenn man Wolframsäureanhydrid in möglichst gelinder Hitze mit H behandelt, oder wenn Wolframsäure mit Zink und Salzsäure in Berührung gebracht wird. Es bildet ein schön dunkelblaues, in Wasser unlösliches Pulver und kann als Wolframsalz der Säure $H_4WO_5$ betrachtet werden, in welchem ein Atom Wolfram vierwerthig auftritt:

$$\left.\begin{matrix} H_4 \\ W \end{matrix}\right\} O_5 + W = H_4 + \left.\begin{matrix} W^{IV} \\ W \end{matrix}\right\} O_5.$$

**Wolframdisulfid**: $WS_2$, erhält man durch Glühen von Wolfram in Schwefeldämpfen oder Schwefelwasserstoff, als weiches, grauschwarzes Pulver.

**Wolframtrisulfid**: $WS_3$. Schmilzt man Wolframsäureanhydrid mit S und Kaliumcarbonat, so erhält man ein Salz in rothen Krystallen: $K_2WS_4$, Kaliumsulfowolframat; Säuren fällen aus einer Lösung braunes Wolframtrisulfid.

**Wolframchloride**. Durch Erhitzen von Wolfram oder einem Gemenge von Wolframsäureanhydrid und Kohle in Cl entstehen verschiedene Produkte. Insbesondere gegen das Ende bildet sich das Hexachlorid: $WCl_6$, ein fester schwarzvioletter Körper, schmelzbar und in rothen Dämpfen sich verflüchtigend. In H erhitzt, liefert es schwarzgraues Pentachlorid: $WCl_5$.

Aus überschüssigem Wolfram und Cl erhält man graues Tetrachlorid: $WCl_4$. Ausserdem kennt man zwei Oxychloride, nämlich $W\left\{\begin{matrix}Cl_2\\O_2\end{matrix}\right.$, gelbliche Blättchen, und $W\left\{\begin{matrix}Cl_4\\O\end{matrix}\right.$, eine rothe, krystallinische Masse, flüchtiger als die übrigen Chlorverbindungen.

Die Verbindungen des Wolframs färben die Phosphorsalzperle in der innern Löthrohrflamme blau; die Färbung verschwindet in der äussern Flamme und geht auf Zusatz von Eisen in Blutroth über.

Das Wolframsäureanhydrid wurde 1781 von Scheele entdeckt, das Metall selbst 1785 von De-Luyard daraus dargestellt.

## Molybdän. Mo.

A. G. = 96; V. G. = 8,6.

Das Molybdän findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern vorzugsweise als Sulfid (Molybdänglanz) und als Bleimolybdänat (Gelbbleierz). Alle Oxyde des Molybdäns lassen sich durch starkes Glühen mit Kohle zu Metall reduciren. Dieses ist silberweis, stark glänzend, läuft an der Luft allmählig an und verbrennt beim Erhitzen zu Molybdänsäureanhydrid. In Salpetersäure und heisser Schwefelsäure ist es löslich. Die Oxydationsstufen des Molybdäns sind ziemlich zahlreich. Die wichtigste derselben ist das

**Molybdänsäureanhydrid**: $MoO_3$. Dasselbe wird durch Rösten von Molybdänglanz an der Luft, Auflösen der unreinen Säure in Ammoniak und schwaches Glühen des so gebildeten Ammoniummolybdänats dargestellt. Es stellt eine weisse krystallinische, schmelz- und sublimirbare Masse dar, hat einen scharfen metallischen Geschmack, ist in Wasser und Säuren kaum löslich, löst sich aber leicht in Alkalien zu Molybdat auf. Es wird durch reducirende Agentien leicht in niedrigere Oxyde übergeführt; mit Zink und Salzsäure z. B. versetzt, wird es zuerst zu Molybdänpentoxyd: $Mo_2O_5$ und dann in Molybdänsesquioxyd: $Mo_2O_3$, reducirt, wobei sich die anfangs farblose Flüssigkeit blau und schliesslich braun färbt.

Die normale Molybdänsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Setzt man zu der Lösung eines Molybdänats vorsichtig Salzsäure, so entsteht ein weisser, in Wasser wenig, in Säuren leicht löslicher Niederschlag, der zuweilen nach der Formel $H_2MoO_4$, meistens aber nach der Formel $H_2Mo_5O_{16}$ zusammengesetzt ist. Mit den alkalischen Basen bildet die Molybdänsäure lösliche, theilweise leicht und deutlich krystallisirende Salze. Am leichtesten krystallisirt ein Ammoniummolybdat: $Am_6Mo_7O_{24}$, dessen Lösung mit Salpetersäure einen gelben Niederschlag gibt, sobald die kleinste Menge Phosphorsäure hinzugefügt wird, und welches desshalb als das empfindlichste Reagens auf letztere Säure angewendet wird. Die übrigen Salze der Molybdänsäure sind in Wasser unlöslich.

**Molybdändisulfid**: $MoS_2$, findet sich als Molybdänglanz in bleigrauen metallglänzenden, dem Graphit ähnlichen hexagonalen Krystallen. Dieselbe Verbindung lässt sich künstlich durch Glühen von Molybdänsäureanhydrid mit S erhalten.

**Molybdäntrisulfid**: $MoS_3$, kommt in seiner Entstehung und Darstellung mit Wolframtrisulfid überein. Es bildet mit den Alkalisulfiden rothe lösliche, krystallisirbare Sulfomolybdate.

**Molybdänchloride.** Durch Erhitzen von Molybdän mit Cl entstehen dunkelrothe Dämpfe, die sich zu dunkelgrünen, metallisch glänzenden Krystallen von Pentachlorid: $MoCl_5$, verdichten. Dasselbe geht beim Erhitzen im Wasser-

stoffstrom in das kupferrothe, minder flüchtige Trichlorid: $MoCl_3$ über. Letzteres zerfällt beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre in ein mattgelbes, nicht flüchtiges Dichlorid: $MoCl_2$ und ein braunes, flüchtiges Tetrachlorid: $MoCl_4$. Auch zwei Oxychloride des Molybdäns sind bekannt, dagegen wurde bis jetzt ein dem Molybdänsäureanhydrid entsprechendes Chlorid nicht aufgefunden.

Die Molybdänverbindungen färben in der inneren Löthrohrflamme die Phosphorsalzperle grün, die Boraxperle braunroth.

Das Molybdänsäureanhydrid wurde 1778 von Scheele entdeckt, das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt.

---

# Organische Chemie.

§. 63. **Organische Verbindungen.** Die aus dem Pflanzenreiche und Thierreiche abstammenden Substanzen, wie z. B. Holz, Knochen und dergleichen enthalten gewisse Stoffe, die der festen Erdrinde entnommen sind und die bei der Verbrennung derselben als Asche zurückbleiben. Die Menge dieser unorganischen Bestandtheile ist aber im Ganzen ziemlich gering. Die Hauptmasse aller Organismen besteht aus eigenthümlichen Verbindungen, welche in grosser Mannigfaltigkeit auftreten und sämmtlich ausser dem C als dem wesentlichen Bestandtheil mindestens noch eins der drei Elemente H, O und N, sowie zuweilen S und P enthalten. Diese Verbindungen hat man zunächst organische Verbindungen genannt.

Der C kann mit den genannten Elementen zu folgenden Combinationen zusammentreten.

| | | | |
|---|---|---|---|
| CH | CHO | CHNO | CHONS |
| CO | CNO | CHNS | CHNOP |
| CN | CHN | | |
| | CHS. | | |

Früher glaubte man, dass die organischen Verbindungen nur durch den Lebensprocess erzeugt werden könnten und nahm an, dass ihre Entstehung nach anderen Gesetzen stattfinde, als die der unorganischen Körper. Diese Ansicht hat sich als irrig erwiesen. Zahlreiche organische Verbindungen, die wir als Bestandtheile pflanzlicher und thierischer Organismen kennen, lassen sich auch künstlich, ausserhalb des Organismus und ohne Mitwirkung desselben, im Laboratorium durch Synthese darstellen. Ausserdem lassen sich, indem man die natürlichen oder die künstlichen dargestellten organischen Verbindungen mit anderen organischen oder unorganischen Verbindungen unter Umständen zusammenbringt, welche die Thätigkeitsäusserungen der chemischen Affinität begünstigen, durch Addition, durch Austausch der vorhandenen Elemente gegen andere überhaupt durch chemische Reaction unzählige neue Verbindungen darstellen.

Diese Thatsachen haben die Chemiker genöthigt, den Begriff von organischer Substanz weiter auszudehnen und in der That

versteht man gegenwärtig darunter jede C enthaltende Verbindung, welche entweder Product des Lebensprocesses pflanzlicher oder thierischer Organismem ist, oder, künstlich auf chemischem Wege dargestellt, die allgemeinen Eigenschaften dieser Producte besitzt (vgl. S. 83).

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein.

Gewisse organische Substanzen zeigen eine besondere äussere Form, welche immer Product des pflanzlichen oder thierischen Lebensprocesses ist und nicht künstlich aus den Elementen aufgebaut werden kann; man nennt dieselben organisirt. So zeigt der Zellstoff — ein organischer Körper — in Form einer Pflanzenzelle oder als Aggregat vieler Zellen in Form eines Gewebes, einer Faser u. s. w. diese organisirte Structur. Die organisirte Structur kann durch Auflösen zerstört werden und der durch Fällen aus der Lösung in formloser pulveriger Gestalt erhaltene Zellstoff ist chemisch unverändert, er bleibt was er war: ein organischer Körper.

§. 64. **Analyse der organischen Verbindungen.** Nur für eine verhältnissmässig sehr kleine Anzahl organischer Verbindungen ist es gelungen, charakteristische Erkennungsmittel zu entdecken, wie wir sie für die unorganischen Verbindungen kennen, deren Zusammensetzung wir meistens durch wenige Versuche mit aller Sicherheit festzustellen im Stande sind. Die Mehrzahl der organischen Verbindungen lässt sich nur durch Ermittelung ihrer physikalischen Eigenschaften und besonders ihrer quantitativen Zusammensetzung genau erkennen. Letztere ermittelt man durch die sogenannte organische Elementaranalyse.

Bevor man zur Bestimmung des Mengenverhältnisses schreitet, in welchem irgend ein Element in einer chemischen Verbindung enthalten ist, müssen auch sämmtliche übrigen Bestandtheile derselben bekannt sein, da je nach ihrer Art und Natur die Methoden der quantitativen Analyse häufig abzuändern sind. Der quantitativen Analyse hat daher die qualitative vorauszugehen.

### a. Qualitative Elementaranalyse.

Erkennung des Kohlenstoffs. Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Körper gibt sich dadurch zu erkennen, dass sie beim Erhitzen bei Abschluss der Luft verkohlen. Am sichersten ist ihr Gehalt an C jedoch zu erkennen, wenn man den zu untersuchenden Körper mit Kupferoxyd mengt und erhitzt oder wenn derselbe flüchtig ist, ihn als Gas über glühendes Kupferoxyd leitet. Der C der Substanz verbrennt zu Kohlensäureanhydrid, welches bei seinem Einleiten in Kalkwasser an der entstehenden Trübung erkannt wird.

Erkennung des Wasserstoffs. Die Gegenwart von H in einem organischen Körper lässt sich daran erkennen, dass die vollkommen trockne organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Erkennung des Stickstoffs. Die stickstoffhaltigen Körper zeigen beim Erhitzen in einer Glasröhre den eigenthümlichen Geruch nach verbrannten Federn; die entweichenden Gase enthalten Ammoniak. Sicherer wird das sich hierbei bildende Ammoniak erkannt, wenn man der Substanz vor dem Erhitzen etwas Kalium- oder Calciumhydroxyd zugesetzt hat (vgl. S. 148).

In stickstoffhaltigen Körpern, welche in dieser Weise behandelt kein Ammoniak entwickeln (Nitroverbindungen, Nitrate etc.), lässt sich der Stickstoffgehalt nachweisen, wenn man die zu untersuchende vollkommen trockne Substanz in einer trocknen Proberöhre mit einem Stückchen Natrium erhitzt. Es entsteht unter diesen Umständen aus dem N und einem Theil des C der Substanz Cyan, welches sich mit dem Natrium zu Natriumcyanid vereinigt, dessen Gegenwart leicht durch Ueberführung in Berlinerblau erkannt wird.

Erkennung des Sauerstoffs. In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, dass sie mit Natrium zusammengebracht, dieses oxydiren, wobei der H in Bläschen entweicht. In den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt organischer Stoffe nur aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elemente erschliessen.

Erkennung des Schwefels und Phosphors. Alle schwefel- und phosphorhaltigen organischen Substanzen liefern, wenn man sie mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Salpeter glüht, schwefelsaure und phosphorsaure Salze, welche sich durch die geeigneten Reagentien nachweisen lassen.

Erkennung des Chlors, Broms und Jods. Beim Glühen der Cl, Br und J enthaltenden Substanzen mit Kalk werden die Haloïdverbindungen des Calciums gebildet, welche in der Lösung in verdünnter Salpetersäure durch Silbernitrat leicht erkannt werden.

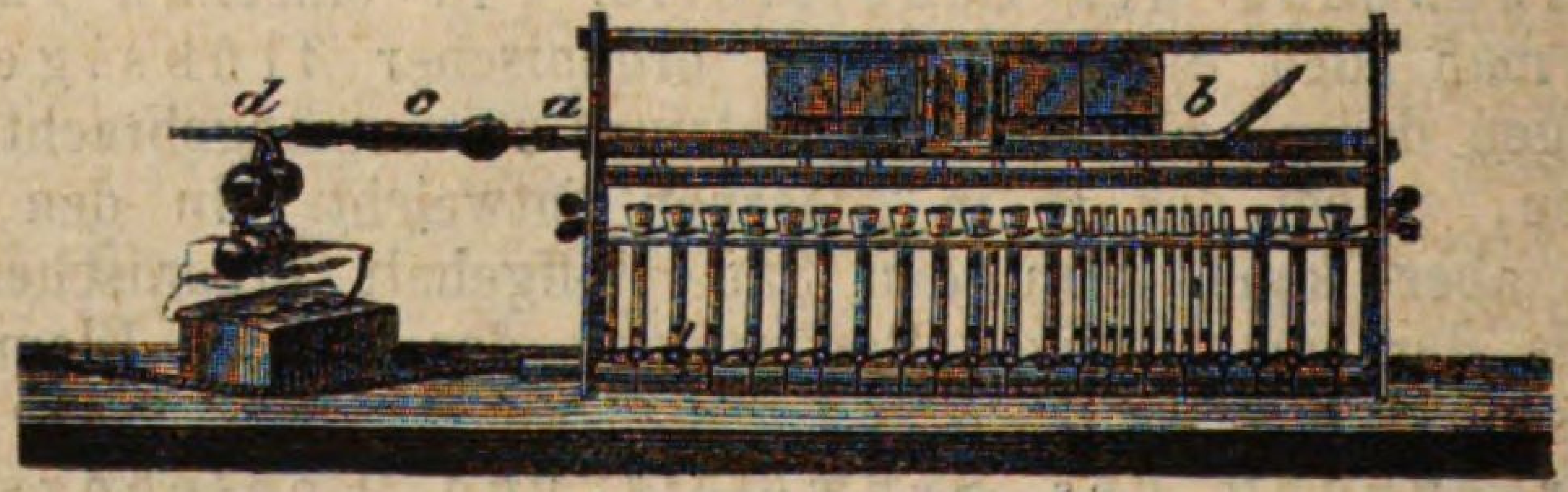
Die Ermittelung anderer Elemente geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze, nach dem gewöhnlichen Gange, wie ihn die analytische Chemie vorschreibt.

### b. Quantitative Elementaranalyse.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Um die Menge des in einer organischen Verbindung enthaltenen C und H zu bestimmen, wird die Substanz verbrannt und zwar dadurch, dass dieselbe mit Kupferoxyd vermischt geglüht wird, wobei der C und H sich mit dem O des Kupferoxydes zu Kohlen-

säureanhydrid und Wasser verbinden. Man benutzt zu dieser Verbrennung eine 50—60 Centimeter lange Röhre von schwer schmelzbarem Kaliumglase, welche an einem Ende offen und am anderen zu einer feinen Spitze ausgezogen ist (Fig 99 *ab*). Ist die zu analysirende Substanz ein fester Körper, so füllt man erst ein Viertel der Röhre mit vollkommen trocknem, frisch geglühtem Kupferoxyd, bringt dann die genau gewogene Substanz (0,3 bis 0,4$^{g}$.) hinzu und mischt dieselbe mittelst eines korkzieherförmig gewundenen Messingdrahtes so innig als möglich mit dem Oxyd. Die Röhre wird dann mit Kupferoxyd vollgefüllt und durch einen gut schliessenden Kork mit den vorher genau abgewogenen Absorptionsapparaten *c* und *d* luftdicht verbunden; *c* besteht aus einer Kugelröhre, welche mit Stückchen von scharf getrockneten porösen Calciumchlorid angefüllt ist. Alles Wasser und aller Wasserdampf wird in dieser Röhre vollständig zurückgehalten, während das Kohlensäureanhydrid unabsorbirt durchgeht; letzteres geht dann durch den Liebig'schen Kugelapparat *d*, welcher concentrirte Kaliumlauge enthält, die das Kohlensäureanhydrid absorbirt.

Fig. 99.




Das Rohr *ab* wird in eigens dazu construirten langen Oefen entweder durch glühende Kohlen oder durch Leuchtgas zum Glühen erhitzt und zwar so, dass man von *a* aus anfangend mit dem Erhitzen ganz allmählig nach *b* hin fortschreitet. Sobald die Erhitzung an dem Theil der Röhre beginnt, in welchem die Substanz mit dem Oxyde gemischt enthalten ist, findet eine langsame Verbrennung statt, deren Ende man daran erkennt, dass keine Gasblasen mehr in den Kugelapparat eintreten, sondern die Kaliumlauge anfängt zurückzusteigen, indem sie das Kohlensäureanhydrid absorbirt. Man bricht nun die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt vermittelst einer am Kugelapparate befestigten Kautschukröhre einige Minuten lang Luft durch den Apparat, um das noch im Verbrennungsrohre zurückgebliebene Kohlensäureanhydrid und Wassergas den Absorptionsapparaten zuzuführen. Hierauf nimmt man den Apparat auseinander und wägt den Kugelapparat und die Calciumchloridröhre wieder, um die Gewichte des gebildeten Kohlensäureanhydrids und Wassers zu finden, aus welchen man leicht berechnen kann, wieviel C und H die Substanz enthält.

Flüssige organische Substanzen wiegt man in zugeschmolzenen Glaskugeln ab, bringt in die Röhre etwas Kupferoxyd, dann das Kügelchen, nachdem man vorher die Spitze abgebrochen hat, füllt die Röhre mit Kupferoxyd voll und verfährt wie vorher.

Ist in der organischen Substanz auch N oder Cl enthalten, so bringt man in den vorderen Theil der Röhre metallisches Kupfer (Drehspähne), welches das sich entwickelnde Cl als Cuprochlorid zurückhält, das sich gern bildende Stickoxydgas aber zerlegt. Beide würden, falls sie in den Kaliapparat gelangen, falsche Resultate herbeiführen.

Bestimmung des Stickstoffs. Die Bestimmung des N geschieht in einem ähnlichen Apparat. Man erhitzt eine abgewogene Menge des stickstoffhaltigen Körpers mit Natronkalk (Aetzkalk, welcher mit Natriumlauge gelöscht ist), in dem Glasrohr *ab*, fängt das entstandene Ammoniak in einem mit Salzsäure gefüllten Kugelapparat auf, fällt mit Platinchlorid und berechnet aus dem beim Glühen des Niederschlages erhaltenen Platin den N. Um in Verbindungen, deren N beim Glühen mit Alkalien nicht oder nicht vollständig in Ammoniak verwandelt wird, den N zu bestimmen, verbrennt man dieselben auf ähnliche Weise wie bei der Bestimmung des C und H in einer Röhre mit Kupferoxyd und Kupferdrehspähnen und fängt die Gase, welche aus einem Gemische von Kohlensäureanhydrid, Wasserdampf und reinem Stickstoffgas bestehen, in einer graduirten weiten Glasröhre auf. Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf lässt man durch Aetzkali absorbiren, bestimmt das Volum des N und berechnet daraus unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck dessen Gewicht.

Bestimmung des Sauerstoffs. Der Sauerstoffgehalt wird immer nur aus dem Verlust bestimmt, indem man die Summe aller übrigen Bestandtheile, auf 100 Gewichtstheile berechnet, von 100 abzieht.

Zur Bestimmung von Cl, Br, J, S u. s. w. verfährt man ähnlich wie bei der qualitativen Prüfung, und ermittelt aus den erhaltenen Substanzen in gewöhnlicher Weise die Gewichtsmenge der Bestandtheile.

Wie man aus der procentischen Zusammensetzung die Formel der betreffenden Substanz ableitet, haben wir bereits Seite 46 an einem Beispiel erläutert.

§. 65. **Homologe Reihen.** Viele organische Verbindungen, die unter einander in ihren physicalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich sind, zeigen eine ebenso grosse Uebereinstimmung in ihrer chemischen Zusammensetzung. Sie lassen sich nämlich in Reihen bringen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung durch *n*mal $CH_2$ unterscheiden und zwar in der Art, dass von dem Anfangsgliede beginnend, jedes

nachfolgende $CH_2$ mehr enthält. Solche Verbindungen nennt man homologe Verbindungen und eine Reihe solcher Körper eine homologe Reihe.

Derartige homologe Reihen bilden die Alkohole der Fettkörper und die denselben entsprechenden Säuren, nämlich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylalkohol | $= CH_4O$ | Ameisensäure | $= CH_2O_2$ |
| Aethylalkohol | $= C_2H_6O$ | Essigsäure | $= C_2H_4O_2$ |
| Propylalkohol | $= C_3H_8O$ | Propionsäure | $= C_3H_6O_2$ |
| Butylalkohol | $= C_4H_{10}O$ | Buttersäure | $= C_4H_8O_2$ |
| Amylalkohol | $= C_5H_{12}O$ | Valeriansäure | $= C_5H_{10}O_2$ |
| Caprylalkohol | $= C_6H_{14}O$ | Capronsäure | $= C_6H_{12}O_2$ |
| Oenanthylalkohol | $= C_7H_{16}O$ | Oenanthylsäure | $= C_7H_{14}O_2$ |
| etc. | | etc. | |

Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle Alkohole oder alle Säuren, oder alle Basen u. s. w. Auch in ihren besonderen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, die sich aber um so mehr abschwächt, je entfernter diese Glieder von einander sind. So sind Methylalkohol und Aethylalkohol, Ameisensäure und Essigsäure einander ausserordentlich ähnlich, während zwischen Methylalkohol und Cetylalkohol sowie zwischen Ameisensäure und Stearinsäure, von denen Cetylalkohol und Stearinsäure zu den höchsten Gliedern der Reihen gehören, ein bedeutender Unterschied existirt. Die Verschiedenheiten homologer Körper in ihren Eigenschaften sind wie die Verschiedenheiten in ihren Zusammensetzungen, Abstufungen. Es zeigt sich dies am besten bei der Beobachtung der Siedepunkte der Verbindungen. Für jede $CH_2$, welche eine solche Verbindung mehr enthält, erhöht sich in obigen Reihen der Siedepunkt regelmässig um circa 19°. Aethylalkohol siedet bei 78°, Propylalkohol bei 97° u. s. w. Die Ameisensäure siedet bei 99°, die Essigsäure bei 118°, die Valeriansäure bei $118 + 3 \cdot 19 = 175$, so dass sich der Siedepunkt der übrigen Verbindungen einer homologen Reihe aus dem Siedepunkt einer derselben berechnen lässt.

Die Uebereinstimmung in den Gliedern homologer Reihen gibt sich auch dadurch zu erkennen, dass sie gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zersetzungsproducte geben, die selbst wieder unter sich homolog sind:

| | |
|---|---|
| $C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O$ | $C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$ |
| Aethylalkohol — Aldehyd | Aldehyd — Essigsäure |
| $C_3H_8O + O = C_3H_6O + H_2O$ | $C_3H_6O + O = C_3H_6O_2$ |
| Propylalkohol — Propylaldehyd | Propylaldehyd — Propionsäure |
| $C_4H_{10}O + O = C_4H_8O + G_2O$ | $C_4H_8O + O = C_4H_8O_2$ |
| Butylalkohol — Butylaldehyd | Butylaldehyd — Buttersäure |

u. s. w.

Alle Glieder einer homologen Reihe lassen sich durch eine einzige allgemeine Formel ausdrücken: die obiger Alkohole

z. B. ist $C_n H_{2n+2} O$. Da ferner die Producte derselben Reaction mit einander wieder eine homologe Reihe bilden, so lassen sich auch die Umsetzungen in Form allgemeiner Gleichungen angeben. In dem Ausdrucke

$$C_n H_{2n+2} O + O = C_n H_{2n} O + H_2O$$

z. B. ist der Uebergang aller Alkohole in die homologen Aldehyde und in der allgemeinen Gleichung

$$C_n H_{2n} O + O = C_n H_{2n} O_2$$

der Uebergang aller Aldehyde in die homologen organischen Säuren angegeben.

## §. 64. Gruppe der Cyanverbindungen.

Das **Cyan**: $(CN)' = Cy$, ist eines der einfachsten organischen Radicale. Seine Zusammenstellung und sein chemisches Verhalten weisen ihm eine Stellung zu, nach welcher es gewissermaassen die Grenze zwischen den unorganischen und organischen Körpern bezeichnet.

Die Darstellung des Cyans wurde schon im unorganischen Theile beschrieben, wo auch mehrere Verbindungen erwähnt wurden, die wir der Uebersicht wegen hier zusammenstellen.

Freies Cyan; Seite 222.
Cyanwasserstoffsäure; Seite 223.
Kaliumcyanid; Seite 254.
Quecksilbercyanid; Seite 396.
Silbercyanid; Seite 404.
Goldcyanür; Seite 412.
Goldcyanid; Seite 413.
Kaliumferrocyanid; Seite 338.
Wasserstoffferrocyanid; Seite 339.
Kaliumferricyanid; Seite 339.
Wasserstoffferricyanid; Seite 340.
Ferriferrocyanid (Berlinerblau); Seite 340.
Kaliumferriferrocyanid (lösliches Berlinerblau); Seite 340.
Ferroferricyanid (Turnbullblau); Seite 340.
Kaliumplatinocyanid; Seite 446.
Kupferplatinocyanid; Seite 446.
Wasserstoffplatinocyanid; Seite 446.
Magnesiumplatinocyanid; Seite 446.

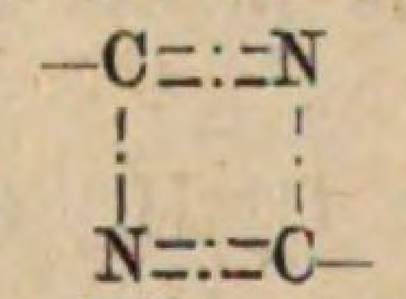
Je nachdem die das Cyan zusammensetzenden Atome durch je drei oder je vier Valenzen zusammengehalten werden, tritt dasselbe in zwei Modificationen auf, welche man als ächtes Cyan oder Carbonitril und Isocyan oder Carbammonium unterscheidet:

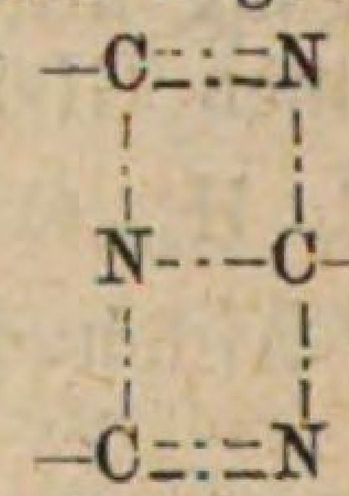
| -C≡:≡N | C≡:≡N— |
|---|---|
| Aechtes Cyan oder arbonitril. | Isocyan oder Carbammonium. |

In der ersten Modification, in welcher der C und N durch je drei Affinitäten zusammengehalten sind, stehen die mit dem Cyan vereinigten Ele-

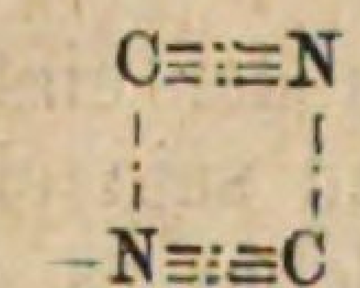
mente oder zusammengesetzten Radicale mit dem Kohlenstoffatome in Verbindung. In der zweiten Modification sind die beiden Elemente vierwerthig mit einander vereinigt, so dass die übrigen mit dem N in Verbindung stehen müssen.

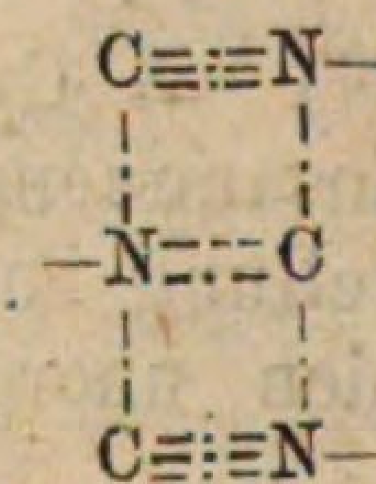
Beide Modificationen sind in hohem Grade der Bildung polymerer Molecüle fähig. Das Zustandekommen dieser Polymerisirung lässt sich im Sinne der folgenden Formeln vorstellen, in welchen jedes Kohlenstoffatom noch wie im Carbonitril mit drei Valenzen des N, jedes Stickstoffatom mit drei Valenzen des C vereinigt ist und die Bindung durch den C geschieht:


Dicyan.

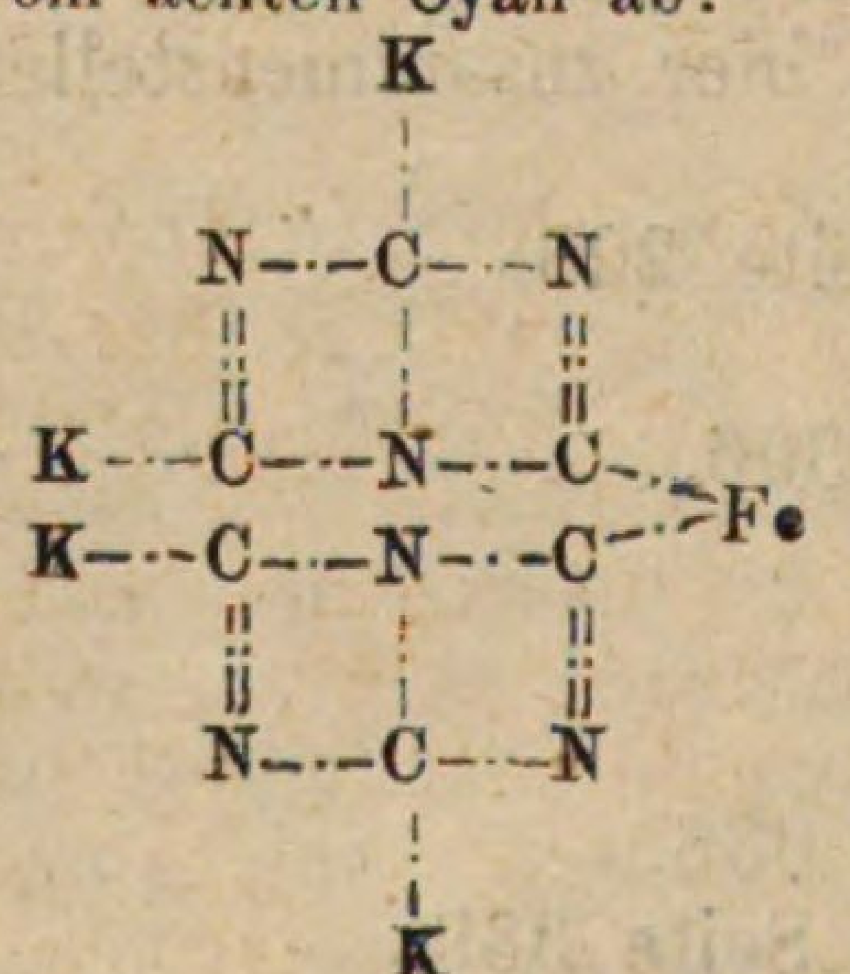

Tricyan.

Ebenso leicht und in ähnlicher Weise lassen sich auch Polymere des Isocyans ableiten:

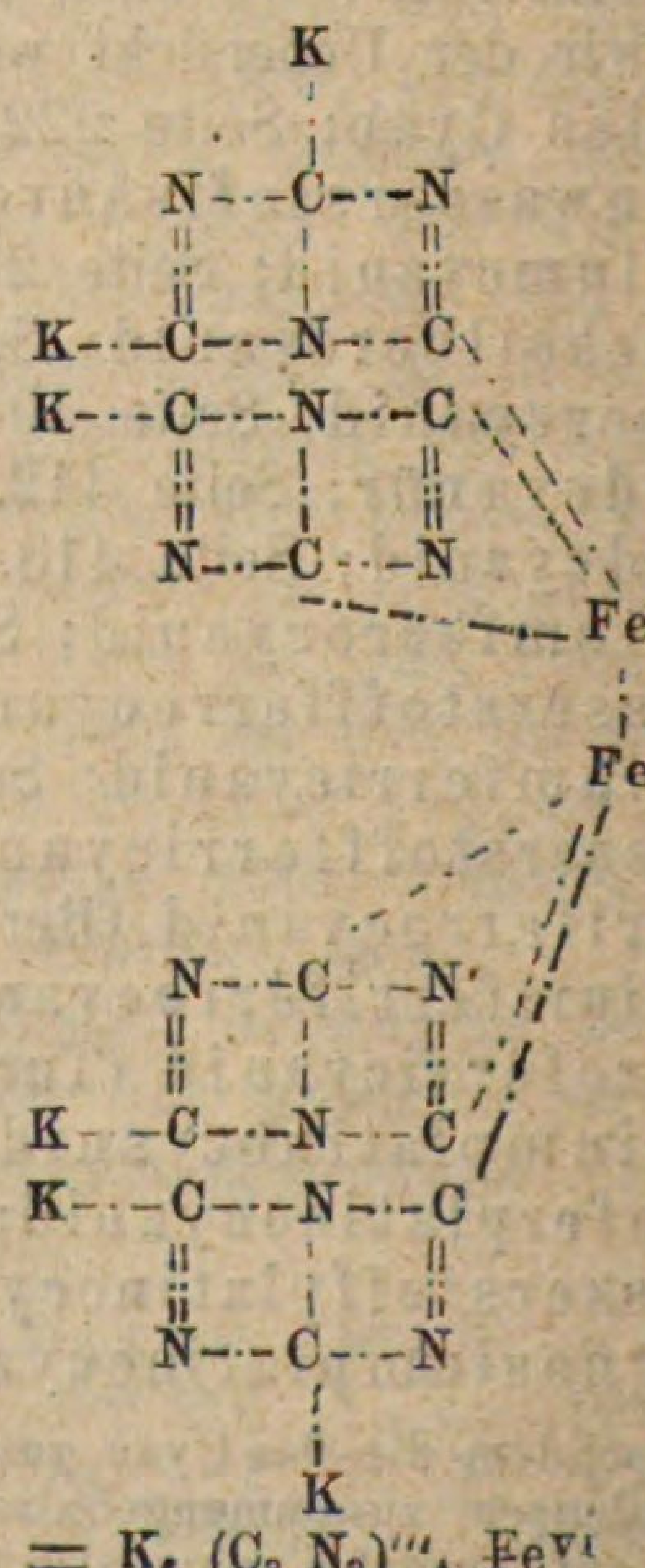

Diisocyan.


Triisocyan.

Einzelne Metallcyanide, wie z. B. die Ferrocyanide und Ferricyanide, leiten sich vom ächten Cyan ab:



$= K_4 (C_3 N_3)'''_2 Fe''$
Kaliumferrocyanid.



$= K_6 (C_3 N_3)'''_4 Fe^{VI}$
Kaliumferricyanid.

Als Isocyanide erscheinen insbesondere die Cyanide solcher Metalle, welche leicht mit N in Verbindung treten.

**Nitroprussidverbindungen.** Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferro- oder Ferricyanide entsteht eine Reihe eigenthüm-

licher Verbindungen, welche man Nitroprussidverbindungen nennt. Das **Natriumnitroprussid**: $Na_2(FeCy_5 \cdot NO)'' \cdot 2aq.$ erhält man, indem man eine Lösung von 1 Theil Kaliumferrocyanid so lange mit 2 Theilen käuflicher Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, kocht, bis sie eine Probe Ferrosalze nicht mehr blau, sondern schieferfarben fällt, hierauf mit Natriumcarbonat neutralisirt, kocht und das Filtrat eindampft und erkalten lässt, wobei zuerst Salpeter, dann aber das Natriumnitroprussid in rubinrothen rhombischen Krystallen auskrystallisirt. Da sich beim Erwärmen des Kaliumferrocyanids mit Salpetersäure Blausäure entwickelt, so ist Vorsicht nothwendig.

Das Natriumnitroprussid gibt, wie alle löslichen Nitroprusside, mit löslichen Metallsulfiden eine prachtvoll purpurfarbene Flüssigkeit, welche aber bald die Farbe wieder verliert. Es dient deshalb als sehr empfindliches Reagens auf Metallsulfide.

**Cyansäure**: $HCyO = \left.\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\right\} O$ oder $CN(OH)'$. Die Cyanate oder cyansauren Salze entstehen sehr leicht bei der Oxydation der in der Hitze beständigen Metallcyanide durch den O der Luft oder durch hinzugefügtes Mangansuperoxyd oder Bleioxyd, welches letztere dabei zu metallischem Blei reducirt wird. Darauf beruht die reducirende Wirkung des Kaliumcyanids beim Schmelzen mit Metalloxyden.

Aus ihren Salzen lässt sich die Cyansäure nicht durch stärkere Säuren abschneiden, indem sie im Augenblicke des Freiwerdens entweder durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zerfällt:

$$HCyO + H_2O = CO_2 + NH_3,$$

oder in polymere Modificationen übergeht. Eine dieser Polymeren, die **Cyanursäure**: $H_3Cy_3O_3 = C_3N_3(OH)_3$, welche man am einfachsten durch Erhitzen von Harnstoff erhält, zerfällt beim Erhitzen in drei Molecüle Cyansäure, deren Dampf man in einer mit Eis abgekühlten Vorlage verdichtet:

$$C_3N_3(OH)'_3 = 3CN(OH)'.$$

Die Cyansäure ist eine farblose, stechend riechende, nur unter 0° beständige Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sie sich unter freiwilliger Erhitzung und heftigem Aufkochen in eine polymere Modification, das **Cyanmelid**, welches eine weisse porzellanartige Masse bildet. Erhitzt man diesen Körper, so tritt wieder eine Rückbildung der Cyansäure ein, so dass man diese polymeren Verbindungen willkührlich ineinander verwandeln kann. Die Cyansäure löst sich in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit, welche sich bald zum Theil in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zersetzt. Das Ammoniak wird aber nicht frei, sondern verbindet sich mit einem anderen Antheile der noch unzersetzten Cyansäure zu Ammoniumcyanat, welches bald in Harnstoff übergeht.

Ein Anhydrid der Cyansäure ist nicht bekannt. Unter den Cyanaten ist das wichtigste das **Ammoniumcyanat**: $(NH_4)'CyO$. Dasselbe bildet sich, wenn die Dämpfe von Cyansäure mit trocknem Ammoniak zusammenkommen, als feste, weisse, in Wasser lösliche Masse. Beim Erhitzen oder in wässriger Lösung geht es in eine isomere Verbindung in Carbodiamid oder Harnstoff über.

**Sulfocyansäure**: $HCyS = \left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\} S$ oder $CN(SH)$, verhält sich zu Cyansäure wie Schwefelwasserstoff zu Wasser; sie ist im isolirten Zustande fast ebenso veränderlich wie diese. Ihre Salze, die Sulfocyanate bilden sich analog durch Schwefelung der Metallcyanide, also z. B. wenn man Kaliumcyanid mit S zusammenschmilzt, bildet sich das **Kaliumsulfocyanat**: KCyS, auch Rhodankalium genannt. Dasselbe krystallisirt in wasserhellen Nadeln, welche sich leicht in Wasser ($\frac{217}{100}$ bei 20°) und Alkohol lösen. Es ist ein äuserst empfindliches Reagens auf Ferrisalze, welche in saurer Lösung mit demselben eine dunkelblutrothe Flüssigkeit geben, indem Ferrisulfocyanat entsteht. Das **Mercurisulfocyanat**: $Hg(CyS)'_2$, ist ein weisses unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen verbrennt und dabei einen äuserst voluminösen Rückstand hinterlässt. Dieses Salz dient zur Darstellung der sogenannten Pharaoschlangen.

**Knallsäure**: $H_2C_2N_2O_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CN\\C(NO_2)'H_2.\end{matrix}\right.$ Diese Verbindung, welche ein Cyan enthaltender Nitrokörper ist, ist nur in ihren Metallverbindungen, den knallsauren Salzen, bekannt.

Löst man 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure und setzt allmählig 12 Th. Alkohol hinzu, so tritt eine heftige Reaction ein, welche man durch weiteren Zusatz von Alkohol mässigt; die Flüssigkeit schwärzt sich erst durch Ausscheiden vom Quecksilber, welches aber bald wieder verschwindet und sich als **Knallquecksilber**: $HgC_2N_2O_2$ abscheidet. Dasselbe bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, welche im trocknen Zustande durch einen gelinden Stoss explodiren. Sie werden, mit 1/3 Salpeter vermengt, als Entzündungsmasse in den Zündhütchen angewandt. Auf ähnliche Weise, wie das Knallquecksilber, wird das **Knallsilber**: $Ag_2C_2N_2O_2$, erhalten, welches noch weit leichter und heftiger wie dieses explodirt und sehr giftig ist.

## §. 65. Gruppe der Fettkörper.

Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen werden unter dem Namen Fettkörper zusammengefasst, weil sie zum Theil Bestandtheile der Fette, zum Theil daraus abgeleitete Verbindungen: Derivate der Fette sind oder wenigstens mit denselben in sehr inniger Beziehung stehen. Was die Constitution der hieher gehörigen Verbindungen betrifft, nimmt man an, dass die Basis derselben

Kohlenstoffradicale (Kohlenstoffkerne) sind, welche die Kohlenstoffatome in einer Kette an einandergereiht in der Weise mit einander verbunden enthalten, dass jedes derselben eine Verwandtschaftseinheit zur Anziehung des anderen verbraucht hat. Verbinden sich diese Kohlenstoffradicale mit dem Maximum von Wasserstoffatomen, so entstehen Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_nH_{2n+2}$ (§. 30). Wird in diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen ein oder mehrere Wasserstoffatome entfernt, so bleiben Kohlenwasserstoffreste von den Formeln $C_nH_{2n+1}$, $C_nH_{2n}$, $C_nH_{2n-1}$, $C_nH_{2n-2}$, $C_nH_{2n-3}$, $C_nH_{2n-4}$ etc. welche 1, 2, 3, 4, 5 und 6 freie Verwandtschaftseinheiten enthalten und in Verbindungen eine diesen freien Affinitäten entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen substituiren können.

| | | | einwerthig | zweiwerthig | dreiwerthig |
|---|---|---|---|---|---|
| Aus | $CH_4$ | wird | $CH_3$ | $CH_2$ | $CH$ |
| „ | $C_2H_6$ | „ | $C_2H_5$ | $C_2H_4$ | $C_2H_3$ |
| „ | $C_3H_8$ | „ | $C_3H_7$ | $C_3H_6$ | $C_3H_5$ |
| | .... | | ... | .... | ... |
| | .... | | ... | .... | ... |

Man hat diesen Kohlwasserstoffradicalen nach ihren Hydroxyden, den Alkoholen, den Namen Alkoholradicale gegeben.

Wird der H der Alkoholradicale zum Theil durch die äquivalente Sauerstoffmenge ersetzt, so resultiren electronegative Radicale, die Alkoholsäureradicale.

Bevor wir auf die systematische Beschreibung dieser Radicale, ihrer Verbindungen und Beziehungen im Allgemeinen näher eingehen, wollen wir zunächst die Verbindungen des Radicals Aethyl: $C_2H_5$ und dessen Derivate beschreiben, da diese am genauesten bekannt sind und uns gleichsam als Vorbilder für die Verbindungen der übrigen Alkoholradicale gelten können.

## Aethyl und Wasserstoff.

**Aethylwasserstoff**, **Aethan** oder **Dimethyl**: $C_2H_6 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Methyljodid mit Zink in verschlossenen Gefässen auf 150° erhitzt:

$$2CH_3J + Zn = ZnJ_2 + C_2H_6.$$

Das Zink verbindet sich mit dem J zu Zinkjodid, während die zwei Kohlenstoffatome der freigewordenen Radicale Methyl zusammentreten und dadurch Aethylwasserstoff bilden.

Aus Aethyljodid erhält man Aethylwasserstoff dadurch, dass man es mit Zink und Wasser in der angegebenen Weise erhitzt;

$$2C_2H_5J + 2Zn + H_2O + ZnJ_2 + ZnO + 2C_2H_6.$$

Der Aethylwasserstoff ist ein farb- und geruchloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas, welches noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden ist. Es brennt angezündet mit bläulicher, wenig

leuchtender Flamme. Mit Chlorgas gemischt bildet es im zerstreuten Tageslicht als erstes Substitutionsprodukt Aethylchlorid: $C_2H_5Cl$, als letztes Kohlenstoffhexachlorid: $C_2Cl_6$.

## Aethyl und die Nichtmetalle der Chlor- und Sauerstoffgruppe.

Tritt ein Alkoholradical mit der Gruppe OH, dem Hydroxyl, in Verbindung, so entstehen Hydroxyde, welche hinsichtlich ihres chemischen Charakters den Hydroxyden der Metalle vergleichbar sind und als Alkohole bezeichnet werden:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxid.}}{K(OH)'} \qquad \underset{\text{Aethylhydroxid oder Aethylalkohol.}}{C_2H_5(OH)'}$$

Wie bei den Hydroxyden der Metalle, lässt sich auch bei den Alkoholen das Hydroxyl durch ein einfaches oder zusammengesetztes electronegatives Radical (Säureradical) ersetzen, wobei den metallischen Salzen ähnlich constituirte Verbindungen, die Alkoholradicalsalze, oder sogenannten zusammengesetzten Aether und Aethersäuren, gebildet werden:

$$C_2H_5(OH)' + HCl = H_2O + \underset{\text{Aethylchlorid.}}{C_2H_5Cl}$$

$$C_2H_5(OH)' + HNO_3 = H_2O + \underset{\text{Aethylnitrat oder Salpetersäureäthyläther.}}{(C_2H_5)'NO_3}$$

$$2C_2H_5(OH)' + H_2SO_4 = 2H_2O + \underset{\text{Aethylsulfat oder Schwefelsäureäthyläther.}}{(C_2H_5)'_2SO_4}$$

$$C_4H_5(OH)' + H_2SO_4 = H_2O + \underset{\text{Saures Aethylsulfat oder Aethyl-Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H'_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4}$$

Behandelt man die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren mit Basen, so entsteht ein Metallsalz und der Alkohol wird zurückgebildet. Man nennt diese doppelte Zersetzung Verseifung.

$$\underset{\text{Aethylnitrat.}}{C_2H_5(NO_3)'} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{K(OH)'} \quad \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{K(OH)'} + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5(OH)'}$$

Die anhydrischen Oxyde der Alkoholradicale, welche sich zu den Alkoholen wie die Metalloxyde zu den Metallhydroxyden verhalten, werden Aether genannt. So erhält man Aethyläther, wenn man Aethylschwefelsäure mit Aethylalkohol auf etwa $140^0$ erhitzt:

$$\underset{\text{Aethylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Aethyläther.}}{\left.\begin{matrix}C_2H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}_2O.}$$

Die Aether lassen sich in zwei Gruppen eintheilen, deren erste die der sogenannten einfachen Aether — zwei gleichartige Alkoholradicale enthält, z. B. Aethyläther $(C_2H_5)'_2O$, während in

der zweiten — die der sogenannten gemischten Aether — zwei verschiedene Alkoholradicale durch O mit einander verbunden sind, z. B. Methyläthyläther: $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Die Aether theilen mit den Metalloxyden oder Basenanhydriden die Eigenthümlichkeit, schwieriger als die Alkohole mit Säuren Salze bilden zu können.

Der Hydroxylwasserstoff der Alkohole lässt sich durch Metalle ersetzen, wobei gemischte Oxyde entstehen, welche man dadurch bezeichnet, dass man an den Namen des Radicals die Sylbe „at" hängt:

$$C_2H_5(OH)' + Na = H + C_2H_5(ONa)'$$

Natriumäthyloxyd oder Natriumäthylat.

Wie den Hydroxyden und Oxyden der Metalle Hydrosulfide und Sulfide entsprechen, so correspondiren mit den Alkoholen die Thioalkohole oder Mercaptane und mit den Aethern die Thioäther oder Sulfäther:

$$C_2H'_5Cl + KSH = KCl + C_2H_5(SH).$$

Aethylhydrosulfid oder Mercaptan.

$$2C_2H_5Cl + K_2S = 2KCl + (C_2H_5)'_2S.$$

Aethylsulfid.

Wie in den Alkoholen lässt sich auch in den Mercaptanen der Hydrsulfilwasserstoff durch Metalle ersetzen, wodurch Verbindungen entstehen, die Mercaptide genannt werden, z. B. Kaliummercaptid: $C_2H_5(SK)$.

**Aethylalkohol**: $C_2H_6O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.OH,\end{matrix}\right.$ gewöhnlich kurzweg Alkohol oder Weingeist genannt, bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers. Der dabei eintretende Zerfall des Zuckers (Traubenzucker) kann durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Aethylalkohol.}}{2C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{2CO_2}$$

ausgedrückt werden, wenn gleich sie nicht genau richtig ist, da neben den Hauptgährungsprodukten, dem Alkohol und dem Kohlensäureanhydrid, auch noch einige andere Körper in kleiner Menge gebildet werden, worüber das Nähere bei Beschreibung der Gährung erwähnt werden soll.

Die durch Gährung aus verschiedenen zuckerhaltigen Materialien erhaltene alkoholhaltige Flüssigkeit wird destillirt, wobei man den Alkohol mit viel Wasser gemischt erhält (Branntwein). Der Siedepunkt des ersteren liegt bei 78° C., also namhaft tiefer, als jener des Wassers. Unterwirft man demnach das Destillat neuerdings der Destillation bei gelinder Wärme, so verflüchtigt sich anfangs ein Gemenge, welches reicher an Alkohol ist als

das erste Destillat, und es bleibt ein gewisser Antheil des Wassers zurück. Man kann nun den gewonnenen stärkeren, concentrirteren Alkohol wieder derselben Operation bei noch niedrigerer Temperatur unterziehen (rectificiren) und so einen Alkohol von namhaft verminderten Wassergehalt gewinnen. In den Spiritusfabriken sind die Destillirapparate so construirt, dass die unmittelbar aufeinanderfolgenden Destillationen durch den Dampf der vorhergehenden in einem und demselben Apparate erfolgen, und dass man die Alkoholdämpfe in gewissen Theilen des Apparates unvollkommen abkühlt, wodurch sich eine alkoholärmere Flüssigkeit verdichtet, während eine alkoholreichere dampfförmig bleibt, die dann für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat gibt, u. s. f. Durch Destillation allein gelingt es jedoch nicht, den Alkohol vollständig vom Wasser zu trennen, da sich den Dämpfen des Alkohols immer auch Wasserdampf beimengt und beide sich gemeinschaftlich in der Vorlage verdichten. Der stärkst rectificirte Alkohol enthält immer noch 5 bis 10 Proc. Wasser. Um wasserfreien, sog. absoluten Alkohol zu erhalten, muss man Mittel anwenden, welche das Wasser chemisch binden und so hindern, sich gleichzeitig mit dem Alkohol zu verflüchtigen. Am geeignetsten hierzu sind geschmolzenes Calciumchlorid, gebrannter Kalk oder entwässerter Kupfervitriol, mit welchem man den concentrirten Alkohol in einem Destillationsgefässe einige Tage stehen lässt, worauf das Ganze bei gelinder Wärme destillirt wird.

Auf synthetischem Wege erhält man den Alkohol durch Einleiten von Aethylen in Schwefelsäure; verdünnt man nach der Absorption die Schwefelsäure mit Wasser und destillirt, so geht Alkohol über.

Der reine Aethylalkohol ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem geistigen Geruch und brennendem Geschmack. Er hat das Vol.-Gew. 0,794, siedet bei 78° und wird durch die stärkste Kälte nicht fest. Der Alkohol ist leicht entzündlich und brennt mit blass-blauer, wenig leuchtender Flamme. Wasser zieht er mit grosser Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt und eine Volumverminderung eintritt. (Ein Gemisch von 52,3 Vol. Alkohol mit 47,7 Vol. Wasser gibt nicht 100, sondern nur 96,3 Vol. Flüssigkeit.)

Der Alkohol ist ähnlich dem Wasser ein sehr allgemeines Lösungsmittel sowohl für Gase und Flüssigkeiten, als auch für feste Körper. Absoluter Alkohol wirkt giftig, mit Wasser verdünnt bewirkt er in grösserer Menge genossen, vorübergehende Vergiftungserscheinungen (Rausch), mässig genossen veranlasst er eine erhöhte Thätigkeit der Respirationsorgane und damit eine gewisse Aufregung; er ist der wirksame Bestandtheil der geistigen Getränke (Bier, Wein, Liqueure).

Einigen Salzen gegenüber verhält sich der Alkohol wie Wasser, er verbindet sich mit denselben und vertritt das Krystallwasser; so erhält man aus einer Auflösung von Calciumchlorid

in erwärmtem Alkohol Krystalle, welche die Zusammensetzung $CaCl_2 + 4C_2H_6O$ besitzen. Leitet man Alkoholdampf durch eine rothglühende Röhre, so tritt Zersetzung ein und es entstehen verschiedene Produkte, wie H, Sumpfgas, Aethylen, Benzol, Naphtalin u. s. w. Durch Oxydation wird der Alkohol zuerst in Acetaldehyd und dann in Essigsäure verwandelt.

Die Anwendung des absoluten Alkohols ist sehr beschränkt, dagegen finden die verschiedenen Mischungen des Alkohols mit Wasser eine sehr ausgedehnte Anwendung. Sie dienen zur Bereitung von Tinkturen, d. h. Auszügen wirksamer Arzneistoffe aus Pflanzen, als Auflösungsmittel für Harze, ätherische Oele, Farbstoffe u. s. w., zur Conservation anatomischer Präparate, als Brennmaterial in den Weingeistlampen etc.

Alkoholometrie. Man begreift unter diesem Namen die verschiedenen Methoden, welche man zur Ermittlung des Gehaltes alkoholartiger Flüssigkeiten an absolutem Alkohol anwendet. Es geschieht dies am einfachsten durch die Bestimmung des Volumgewichts des verdünnten Alkohols. Je mehr Wasser die Mischungen von Alkohol und Wasser enthalten, desto grösser ist das Vol.-Gew. derselben; doch kann man aus dem Vol.-Gew. nicht direkt auf den Gehalt an Alkohol schliessen, da beim Verdünnen des absoluten Alkohols mit Wasser Volumverminderung oder Contraktion stattfindet und diese Contraction nicht proportional der Verdünnung erfolgt. Man hat daher durch Versuche ermittelt, welchem Procentgehalt an Alkohol gewisse Vol.-Gew. entsprechen und diese in Tabellen zusammengestellt. Solche Tabellen finden sich in den meisten Handbüchern der technischen Chemie. Um sie entbehrlich zu machen, wurden besondere Areometer (Alkoholometer) construirt, deren Scala direct den Procentgehalt anzeigt. Der Alkoholometer von Tralles gibt den Alkoholgehalt in Volum-, der von Richter den Alkoholgehalt in Gewichtsprocent an; gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scale, die eine, nach Tralles die Volumprocente, die andere, nach Richter, die Gewichtsprocente angebend. Da der Alkohol sich durch Wärme beträchtlich ausdehnt, so muss eine solche Bestimmung bei der Temperatur (gewöhnlich 15°) geschehen, bei welcher das Instrument getheilt wurde, oder eine entsprechende Correctur vorgenommen werden, welche mit Hilfe besonderer Tabellen ausgeführt wird. Diese Methode ist nur anwendbar, wenn der verdünnte Alkohol nur Wasser enthält; sind andere nicht flüchtige Körper vorhanden, wie im Bier und Wein, so misst man eine bestimmte Menge ab und destillirt ein Drittel davon über, welches allen Alkohol enthält; das Destillat wird dann mit destillirtem Wasser auf das angewendete Volumen verdünnt und mit dem Alkoholometer untersucht.

Nach dem verschiedenen Alkoholgehalt unterscheidet man gewöhnlich folgende Gemische:

| | Vol.-Gew. | Alkohol in Gewichtsproc. | Alkohol in Volumproc. |
|---|---|---|---|
| Branntwein u. Franzbranntwein | 0,942 | 38 | 45 |
| Rectificirter Weingeist . . . | 0,901 | 58 | 65 |
| Sprit . . . . . . . . . | 0,876 | 68 | 75 |
| Höchstrectificirter Weingeist . | 0,033 | 85 | 90 |
| Käuflicher absoluter Alkohol . | 0,803 | 97 | 98 |

Diese Vol.-Gew. und Procentgehalte sind nur Durchschnittszahlen; die genannten Mischungen von Alkohol und Wasser enthalten mitunter etwas mehr oder weniger Alkohol.

**Aethyläther** oder **Aethyloxyd**: $C_4H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung, welche gewöhnlich einfach Aether genannt wird, bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Natriumäthylat:

$$\underset{\text{Natriumäthylat.}}{\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aethyljodid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Natriumjodid.}}{\left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Aether.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}$$

Im Grossen gewinnt man den Aether durch Erhitzen des Alkohols mit Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke mischt man 5 Th. Alkohol von 85 Proc. mit 9 Th. Schwefelsäure, erhitzt die Mischung in einer mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte auf 140° und lässt in die Retorte fortwährend Alkohol in solcher Menge zufliessen, dass die Temperatur nicht unter 140° sinkt und nicht über 145° steigt. Es finden hierbei zwei Reactionen statt. Zuerst bildet sich Aethylschwefelsäure und Wasser

$$\underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Die Aethylschwefelsäure wirkt bei 140° auf ein zweites Molecül Alkohol ein, wobei wieder H für Aethyl ausgetauscht wird und Aether und Schwefelsäure entstehen:

$$\underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4} + \underset{\text{Aether.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}$$

Man sieht ein, dass, sobald das bei der ersten Reaction gebildete Wasser und der bei der zweiten Reaction gebildete Aether sich verflüchtigt haben, wieder die ursprüngliche Menge Schwefelsäure vorhanden ist, welche wieder in obiger Weise auf Alkohol wirkt. Bei fortgesetztem Zusatz von Alkohol bleibt die Reaction ohne Unterbrechung im Gange, und es lässt sich mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether verwandeln.

Der so erhaltene Aether wird durch einen Heber von dem Wasser abgenommen und durch Schütteln mit frischem Wasser von dem Alkohol, der sich der Zersetzung entzog, befreit. Dann wird er mit frisch gebranntem Kalk in Berührung gebracht, welcher das im Aether gelöste Wasser zurückhält, und nochmals destillirt (rectificirt).

Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringenden Geruch und brennendem Geschmack. Sein Vol.-Gew. ist 0,736, er siedet bei 35,5°, verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und veranlasst dabei eine namhaft niedere Temperatur. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Sein

Dampf verbrennt, mit O oder Luft gemengt, unter heftiger Explosion, weshalb man beim Handhaben von Aether die Vorsicht beobachten muss, brennende Körper fern zu halten. Eingeathmet bewirken die Dämpfe Gefühl- und Bewusstlosigkeit. Man wendete den Aether deshalb früher, wie jetzt das Chloroform, bei schmerzlichen Operationen an. Aether oxydirt sich leicht, schon durch den O der Luft, deshalb nimmt er nach einiger Zeit saure Reaction an, indem sich Essigsäure und andere Säuren bilden. Mit Wasser ist der Aether nicht mischbar, löst sich aber etwas darin auf; dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol. Ein Gemisch von 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol bildet die bekannten Hoffmann'schen Tropfen. Der Aether löst S, P, Br und J und ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele, wesshalb er in der Chemie und Pharmacie häufig Anwendung findet.

**Natriumäthylat:** $C_2H_5ONa$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$, bildet sich unter Wasserstoffentwicklung beim Einbringen von blankem metallischen Natrium in wasserfreien Alkohol. Um es rein zu erhalten, destillirt man den überschüssigen Alkohol ab und erhitzt die zurückbleibende krystallinische Masse auf 200°, wobei aller Alkohol ausgetrieben wird und das Natriumäthylat als eine weisse, sehr voluminöse Masse zurückbleibt.

**Aethylhydrosulfid** oder **Aethylmercaptan:** $C_2H_6$ od. $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$, kann man als Aethylalkohol betrachten, in welchem der O durch S ersetzt ist. Man erhält die Verbindung durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Kaliumhydrosulfid:

$$\underset{\text{Kaliumhydrosulfid.}}{KSH} + \underset{\text{Aethylchlorid.}}{C_2H_5Cl} = \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{KCl} + \underset{\text{Aethylmercaptan.}}{C_2H_5(SH)}$$

Das Aethylmercaptan bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 36° siedet und einen höchst unangenehmen zwiebelartigen Geruch besitzt. Wie in dem Aethylalkohol kann der H durch Metalle, z. B. Kalium, Natrium, Quecksilber ersetzt werden, wodurch Metalläthylsulfide oder Aethylmercaptide entstehen. Die Quecksilberverbindung, welche sich beim directen Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan bildet, stellt silberglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle dar.

**Aethylsulfid** oder **Sulfäther:** $(C_2H_5)'_2S$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$, steht zum Aethylmercaptan in derselben Beziehung wie Aether zu Alkohol. Man erhält das Aethylsulfid, wenn man Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid erhitzt. Es ist eine farblose, lauchartig riechende, bei 91° siedende Flüssigkeit.

**Aethylchlorid:** $C_2H_5Cl$, erhält man durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in absoluten Alkohol und gleichzeitige Destillation:

$$\underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{HCl} + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5(OH)'} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Aethylchlorid.}}{C_2H_5Cl.}$$

Es ist eine farblose, stark und ätherartig riechende Flüssigkeit, die schon bei 12° siedet, sich leicht entzündet und mit grüngefärbter Flamme brennt.

**Aethylbromid:** $C_2H_5Br$ und **Aethyljodid:** $C_2H_5J$, erhält man durch Erwärmen von Alkohol mit rothem P unter Zusatz von Br oder J. Dadurch entsteht zunächst Brom- oder Jodphosphor, welche sich dann mit dem Alkohol zu Brom- oder Jodäthyl, Phosphorsäure und Wasser umsetzen, z. B.:

$$5C_2H_5(OH) + PJ_5 = H_3PO_4 + H_2O + 5C_2H_5J$$

Aethylbromid ist eine farblose, ähnlich wie Aethylchlorid riechende Flüssigkeit, welche bei 40° siedet. Das Aethyljodid ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche bei 72° siedet, und sich am Lichte unter Ausscheidung von J zerlegt. In Wasser ist es unlöslich, lässt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen. Es geht mit anderen Substanzen sehr leicht doppelte Zersetzung ein und findet deshalb häufig Anwendung, um andere Aethylverbindungen darzustellen.

**Aethylcyanid.** Erhitzt man Aethyljodid mit Silbercyanid, so erhält man zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_3H_5N$, welche beide farblose Flüssigkeiten sind, die durch Destillation von einander getrennt werden können. Die eine Verbindung, das Isoäthylcyanid oder Isopropionitril: $\left\{\begin{matrix}NC\\C_2H_5\end{matrix}\right.$, siedet bei 79°, riecht durchdringend, äusserst widerlich und ist giftig. Durch Säuren wird es unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Aethylamin verwandelt:

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NC\end{matrix}\right. + 2H_2O = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Diese Reaction beweist, dass in dieser Verbindung das Cyan durch das Stickstoffatom mit dem Aethyl verbunden ist.

Die zweite Verbindung, das Aethylcyanid oder Propionitril: $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CN'''\end{matrix}\right. = (C_3H_5)'''N$, entsteht in vorwiegender Menge durch Destillation von Kaliumcyanid mit Kaliumäthylsulfat:

$$\underset{\text{Kaliumcyanid.}}{\left.\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kaliumäthylsulfat.}}{\left.\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4} + \underset{\text{Propionitril.}}{\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CN'''\end{matrix}\right.}$$

Das Propionitril besitzt einen angenehmen Geruch, siedet bei 98° und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kaliumlauge erhitzt, verwandelt es sich unter Aufnahme von Wasser in Propionsäure und Ammoniak:

$$\begin{cases} C_2H_5 \\ CN''' \end{cases} + 2H_2O = \begin{cases} C_2H_5 \\ CO.OH \end{cases} + NH_3.$$

Es vereinigt sich ferner mit H im Entstehungszustande zu Propylamin:

$$\begin{cases} C_2H_5 \\ CN \end{cases} + 4H = N\begin{cases} C_3H_7 \\ H \\ H \end{cases}.$$

In dieser Verbindung sind demnach die Kohlenstoffatome mit einander verbunden, d. h. sie ist die Stickstoffverbindung des dreiwerthigen Radicals $C_3H_5$. Das Propionitril kann auch durch Erhitzen von Ammoniumpropionat mit Phosphorsäureanhydrid erhalten werden.

**Aethylsulfat**: a. Normales Aethylsulfat oder Schwefelsäureäthyläther: $(C_2H_5)'_2SO_4$, erhält man, wenn man Schwefelsäureanhydrid mit Aether in der Kälte zusammenbringt. Es ist eine farblose, nach Pfeffermünze riechende Flüssigkeit, die durch Erwärmung ungemein leicht zersetzt wird und deshalb nicht destillirt werden kann. Mit Wasser setzt es sich in Aethylschwefelsäure und Alkohol um.

b. Saures Aethylsulfat oder Aethylschwefelsäure: $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}SO_4$. Diese Verbindung entsteht, wie schon früher erwähnt, wenn Alkohol mit Schwefelsäure gemischt wird oder wenn Aethylen sich in Schwefelsäure löst. Um die Aethylschwefelsäure darzustellen, mischt man gleiche Theile Schwefelsäure und Alkohol von 90 Proc., lässt das Gemenge über einen Tag stehen und verdünnt hierauf mit Wasser. Dann wird die Flüssigkeit mit Bariumcarbonat im Ueberschuss versetzt, wobei sich lösliches Bariumäthylsulfat bildet, während die überschüssige unverbundene Schwefelsäure sich als Bariumsulfat abscheidet. Man filtrirt und verdampft die Lösung zur Krystallisation. Aus dem auskrystallisirten Bariumäthxlsulfat erhält man die freie Säure dadurch, dass man das Barium durch Zusatz der genau erforderlichen Menge von Schwefelsäure ausfällt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet. Die Aethylschwefelsäure ist eine syrupdicke Flüssigkeit und verhält sich als monohydrische Säure. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich und die meisten lassen sich krystallinisch erhalten. Die Alkalisalze werden häufig zur Darstellung anderer Aethylverbindungen verwendet, da sie leicht Doppelzersetzungen eingehen.

**Aethylnitrit**: $(C_2H_5)'NO_2$, entsteht neben verschiedenen Oxydationsprodukten durch Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol oder durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Alkohol:

$$\underset{\text{Aethylalkohol.}}{2C_2H_5(OH)'} + \underset{\text{Salpetrigsäureanhydrid.}}{N_2O_3} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Aethylnitrit}}{2(C_2H_5)'NO_2}$$

Das Aethylnitrit ist eine schwach gelbliche, süsslich nach Aepfeln riechende Flüssigkeit, welche bei 18° siedet.

Der Salpeteräther (Spiritus nitri Dulcis) der Apotheken, der durch Destillation von Alkohol mit wenig Salpetersäure erhalten wird, ist der Hauptmasse nach eine Lösung des Aethylnitrits in Alkohol, welche gewöhnlich etwas Aldehyd und Aethylacetat enthält. Er wird beim Aufbewahren sauer.

**Aethylnitrat**: $(C_2H_5)'NO_3$, wird durch Destillation des Alkohols mit Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoff erhalten. Letzterer bezweckt die sich bildende salpetrige Säure zu zerstören, damit dem Aethylnitrat nicht Aethylnitrit beigemengt werde. Es ist eine farblose, angenehm riechende, im Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 86° siedet.

**Aethylphosphate**. Die Phosphorsäure gibt dreierlei Aether, einen normalen und zwei saure:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} PO_4$ Normales Aethylphosphat oder Triäthylphosphat,

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} PO_4$ Diäthylphosphat oder Diäthylphosphorsäure,

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\} PO_4$ Monäthylphosphat oder Aethylphosphorsäure.

Das normale Aethylphosphat entsteht durch Erhitzen von Silberphosphat mit Aethyljodid und ist eine farblose, riechende Flüssigkeit, welche bei 215° siedet. Die Aethersäuren entstehen durch Einwirkung von Phosphorsäure oder deren Anhydrid auf Alkohol und bilden syrupartige saure Flüssigkeiten.

**Aethylcarbonat**. a. Normales: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} CO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf Aethyljodid und ist eine bei 126° siedende ätherisch riechende Flüssigkeit.

b. Saures Aethylcarbonat oder Aethylkohlensäure: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} CO_3$, ist im freien Zustande nicht bekannt, indem es schnell in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Das Kaliumsalz: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\} CO_3$, bildet sich, wenn man in eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd Kohlensäureanhydrid leitet. Es scheidet sich dabei in perlmutterglänzenden krystallinischen Blättchen aus.

**Aethylborat**: $(C_2H_5)'_3BO_3$, entsteht bei der Einwirkung von Borchlorid auf Alkohol. Es bildet eine farblose, angenehm

riechende Flüssigkeit, welche mit schön grüner Flamme unter Entwicklung weisser Dämpfe von Borsäurehydrat brennt.

**Aethylsilicate.** Die Kieselsäure bildet mehrere Aether, welche durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Alkohol entstehen. Die der normalen Kieselsäure: $H_4SiO_4$ entsprechende Verbindung $(C_2H_5)'_4SiO_4$ ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit, welche wie Pfeffermünze schmeckt und unter Entwicklung eines dichten weissen Rauches von Kieselsäureanhydrat verbrennt.

**Aethylcyanat:** $(C_2H_5)'CyO$, erhält man durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumäthylat als eine in Wasser unlösliche dicke, nicht flüchtige Verbindung. Eine damit isomere Verbindung wird durch Destillation von Kaliumcyanat mit Kaliumäthylsulfat erhalten, wobei wohl zuerst Aethylcyanat sich bildet, das sich bei der hohen Temperatur in Isoäthylcyanat $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}O$ verwandelt. Man hielt diese Verbindung früher für Aethylcyanat und bezeichnet sie wohl auch jetzt noch mit diesem Namen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die durchdringend, die Augen angreifend, riecht.

## Aethyl und die Nichtmetalle der Stickstoffgruppe.

Wird der H des Ammoniaks oder des Ammoniums durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man Verbindungen, welche basischen Charakter zeigen. Man unterscheidet zusammengesetzte Ammoniake oder Amine und Ammoniumbasen und theilt die ersteren wieder in primäre (Aminbasen), secundäre (Imidbasen) und tertiäre (Nitrilbasen) Amine ein, wie folgende Zusammenstellung der entsprechenden Aethylverbindungen zeigt:

| Amine. | | | Ammoniumbase. |
|---|---|---|---|
| Primäres Amin (Amin) | Secundäres Amin (Imid) | Tertiäres Amin (Nitril) | |
| $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ | $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ | $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ | $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}NOH$ |

Halten mehrwerthige Radicale zwei und mehr Ammoniakmolecüle zusammen, so resultiren Polyammoniake oder genauer: Diamine, Triamine, wenn sie von zwei, drei etc. Molecülen Ammoniak abgeleitet werden; z. B. Aethylendiamin $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$.

### Ammoniakbasen.

Die Amine der Alkoholradicale sind alle ohne Zersetzung flüchtig, riechen dem Ammoniak ähnlich, verbinden sich direct wie dieses mit Säuren zu Salzen und besitzen basische Reaction.

Die von ihnen gebildeten Salze zersetzen sich beim Erhitzen mit starken Basen in die betreffenden Salze dieser Basen, Wasser und das Amin. Die Amine werden im Allgemeinen erzeugt bei der Einwirkung der Haloidverbindungen der Alkoholradicale auf Ammoniak oder bereits theilweise substituirte Ammoniake.

**Äthylamin**: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, erhält man, wenn man Ammoniaklösung auf Aethylbromid oder -jodid in einer verschlossenen Röhre einige Zeit bei einer Temperatur von 100° einwirken lässt:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die Verbindung kann auch durch Erhitzen von Isoäthylcyanat mit Kaliumhydroxyd dargestellt werden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = K_2CO_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Isoäthylcyanat. Kaliumhydroxyd. Kaliumcarbonat. Aethylamin.

Das Aethylamin ist eine leicht bewegliche, bei 18° siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, welche im Wasser in allen Verhältnissen löslich ist.

**Diäthylamin**: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man durch Einwirkung von Aethyljodid auf Aethylamin:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Aethylamin. Aethyljodid. Jodwasserstoffsäure. Diäthylamin.

Das Diäthylamin vereinigt sich mit der durch Umsetzung erzeugten Jodwasserstoffsäure zu jodwasserstoffsaurem Diäthylamin $(C_2H_5)'_2HN.HJ$, das bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd das Diäthylamin liefert. Dasselbe ist eine bei 57° siedende, in Wasser leicht lösliche und basisch reagirende Flüssigkeit.

**Triäthylamin**: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, stellt man durch Einwirkung von Aethyljodid auf Diäthylamin, ferner, und am leichtesten durch Erhitzen von Teträthylammoniumhydroxyd dar. Es siedet bei 89°, gleicht der vorhergehenden Verbindung, ist aber schwerer löslich in Wasser.

Gemischte Amine erhält man, wenn man mit den Jodiden verschiedener Radicale auf ein primäres Amin einwirkt; so erhält

man z. B. Methyläthylamin bei der Einwirkung von Methyljodid auf Aethylamin:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aethylamin. Methyljodid. Jodwasserstoffsäure. Methyläthylamin.

## Ammoniumbasen.

Die Ammoniumbasen haben sehr starke chemische Affinität, lösen sich in Wasser, reagiren stark basisch und verhalten sich gegen Metallsalze fast ganz wie Kaliumhydroxyd.

Man erhält die Jodverbindung einer Ammoniumbase, wenn man die Jodide der Alkoholradicale in höherer Temperatur auf ein tertiäres Amin einwirken lässt. So erhält man **Teträthylammoniumjodid**: $(C_2H_5)'_4NJ$, wenn man eine Mischung von Triäthylamin mit Aethyljodid auf 100⁰ erhitzt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}NJ.$$

Aus diesem Jodid lässt sich durch Destillation mit Kaliumhydroxyd nicht das Teträthylammoniumhydroxyd darstellen, indem sich letzteres bei der Destillation zersetzt; lässt man dagegen auf die wässrige Lösung des Jodids feuchtes Silberoxyd einwirken, so scheidet sich Silberjodid ab und die stark basisch reagirende Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure nadelförmige Krystalle von **Teträthylammoniumhydroxyd**:

$$\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)'_4N\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)'_4N\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Das Teträthylammoniumhydroxyd ist analog dem Kalium- und Natriumhydroxyd zerfliesslich, seine Lösung reagirt intensiv basisch, zieht Kohlensäureanhydrid aus der Luft an, verseift Fette und verhält sich auch gegen Metalllösungen wie die Alkalien. Beim Erhitzen zerfällt es in Triäthylamin, Aethylen und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)'_4N\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)'_3N + C_2H_4 + H_2O.$$

Mit Säuren bildet es den Ammoniumsalzen correspondirende, leicht lösliche Salze.

Die Wasserstoffatome des Ammoniums können auch durch verschiedene Alkoholradicale ersetzt werden, wodurch gemischte Ammoniumbasen entstehen. Solche Verbindungen sind Triäthylamylammoniumhydroxyd: $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)'_3 \cdot C_5H_{11} \cdot N\\H\end{matrix}\right\}O$, Methyldiäthylamylammoniumhydroxyd: $\left.\begin{matrix}CH_3 \cdot (C_2H_5)'_2 \cdot C_5H_{11} \cdot N\\H\end{matrix}\right\}O$, etc.

Den eben erwähnten Ammoniak- und Ammoniumbasen ähnlich verhalten sich Verbindungen, in welchen der N durch die gleichwerthigen Elemente P, As oder Antimon ersetzt ist, deren ausführliche Besprechung jedoch den Zweck dieses Lehrbuches übersteigen würde.

### Aethyl und die Nichtmetalle der Bor- und Kohlenstoffgruppe.

**Boräthyl**: $Bo(C_2H_5)'_3$, erhält man durch Behandlung von Aethylborat mit Zinkäthyl:

$$2\left.\begin{matrix}(C_2H_5)'_3\\Bo\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bo + 3\left.\begin{matrix}Zn\\(C_2H_5)'_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylborat. Zinkäthyl. Boräthyl. Zinkäthylat.

Das Boräthyl ist eine farblose, bei 95° siedende Flüssigkeit von stechendem, zu Thränen reizenden Geruch. Es ist selbstentzündlich und brennt mit glänzend grüner Flamme.

**Siliciumäthyl**: $Si(C_2H_5)'_4$, wird erhalten durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Zinkäthyl.

Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 150° siedet und mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen, aus Kieselsäureanhydrid bestehenden Rauches brennt. Es wird von concentrirter Kaliumlauge nicht angegriffen.

### Aethyl und die Metalle.

**Zinkäthyl**: $Zn(C_2H_5)'_2$, bildet sich neben Aethylwasserstoff und anderen Produkten, wenn man Aethyljodid in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit mit Zink auf 130° erhitzt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, sich an der Luft entzündet und mit hellleuchtender Flamme unter Abscheidung weisser Wolken von Zinkoxyd verbrennt. Tritt O nur allmählig hinzu, so verwandelt es sich in weisses festes Zinkäthylat: $\left.\begin{matrix}Zn\\(C_2H_5)'_2\end{matrix}\right\}O_2$. Wasser zersetzt dasselbe rasch in Zinkhydroxyd und Aethylwasserstoff. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit wird das Zinkäthyl vielfach zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt.

**Natriumäthyl**: $NaC_2H_5$. Lässt man auf Zinkäthyl Natrium einwirken, so scheidet sich Zink ab und man erhält eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl. Es ist bis jetzt nicht gelungen das reine Natriumäthyl hieraus abzuscheiden. Mit Kohlensäureanhydrid verbindet sich dasselbe direct zu Natriumpropionat:

$$NaC_2H_5 + CO_2 = NaC_3H_5O_2.$$

Kaliumäthyl entsteht auf ganz ähnliche Weise wie Natriumäthyl. Von den Verbindungen des Aethyls mit den übrigen

Metallen besitzen die des Magnesiums, Aluminiums, Bleies und Zinns grosse Aehnlichkeit mit der Zinkverbindung.

## Verbindungen des dem Aethyl correspondirenden Säureradicals Acetyl.

Unter dem Einfluss oxydirender Agentien geht der Aethylalkohol sowie alle mit demselben homologen Alkohole unter Verlust von 2 At. H in Verbindungen über, die man Aldehyde nennt. Bei weiterer Oxydation gehen die Aldehyde unter Aufnahme von 1 At. O in Säuren über, deren Radical an der Stelle von 2 At. H des Alkoholradicals 1 At. O enthält. Jedem Alkohol entspricht sohin ein Aldehyd und eine eigenthümliche Säure. Die Aldehyde sind die Zwischenprodukte von Alkoholen und zugehörigen Säuren.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O - 2H = \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}; \quad \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} + O = \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Aethylalkohol. Acetaldehyd. Acetaldehyd. Essigsäure.

Die Aldehyde sind meist flüssig und flüchtig, nehmen leicht O auf, und verwandeln sich daher schon in Berührung mit atmosphärischer Luft langsam in Säuren. Sie wirken reducirend und haben die Eigenthümlichkeit einerseits mit Ammoniak, andrerseits mit den sauren Sulfiden der Alkalien krystallisirbare Verbindungen zu bilden. Unter dem Einfluss von H im Entstehungszustande werden sie in den ursprünglichen Alkohol zurückverwandelt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} + 2H = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acetaldehyd. Wasserstoff. Aethylalkohol.

**Acetaldehyd:** $C_2H_4O = \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right.$, gewöhnlich kurzweg Aldehyd genannt, ist das erste Produkt bei der Oxydation des Aethylalkohols und entsteht dadurch, dass demselben 2 At. H entzogen werden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + O = H_2O + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$$

Man stellt den Aldehyd dar, indem man eine Mischung von 2 Th. 80proc. Alkohol, 3 Th. Schwefelsäure, 2 Th. Wasser und 3 Th Braunstein destillirt, bis das Destillat Lakmus röthet. Dasselbe wird dann mit geschmolzenem Calciumchlorid destillirt, mit dem doppelten Volumen Aether vermischt, und durch Einleiten von Ammoniak in Aldehyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}C_2H_4(OH)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$, einer in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Verbindung übergeführt, aus der man durch Destillation mit Schwefelsäure den Aldehyd rein erhält.

Der Acetaldehyd ist eine farblose, erstickend, in starker Verdünnung nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 21°

siedet, sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt und ohne Wirkung auf Lakmus ist. Beim Aufbewahren bilden sich durch Zusammentreten mehrerer einzelner Molecüle zu einem einzigen zwei polymere Modificationen, der Paraldehyd und Metaldehyd. Mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle bildet er krystallisirbare Verbindungen. Der Acetaldehyd wird schon durch den O der Luft zu Essigsäure oxydirt; schnell geschieht dies unter Einfluss oxydirender Körper. Aus der Lösung von Silbernitrat reducirt er metallisches Silber, welches sich als glänzender Spiegel (Silberspiegel) an der Gefässwand ausscheidet. Mit verdünnter Salzsäure und Natriumamalgan in Berührung geht er unter Aufnahme von 2 At. H wieder in Alkohol über.

Bei der Oxydation des Alkohols durch Braunstein und Schwefelsäure bildet sich neben Aldehyd **Acetal**: $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)'_2 \end{matrix}\right\} O_2$, eine angenehm riechende flüssige Verbindung, welche bei 105° siedet.

**Acetylchlorid**: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\}$, entsteht, wenn die Chloride des P auf Essigsäure einwirken:

$$\underset{\text{Phosphor-Pentachlorid.}}{PCl_5} = \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{PCl_3O} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{HCl} + \underset{\text{Acetylchlorid.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55° siedet, stechend riecht und an der Luft stark raucht. Mit Wasser setzt es sich in Essigsäure und Salzsäure um. Aehnlich verhalten sich das Acetylbromid und -Jodid.

**Essigsäureanhydrid**: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$, wird erhalten, wenn man Acetylchlorid auf wasserfreies Natriumacetat einwirken lässt:

$$\underset{\text{Natriumacetat.}}{\left.\begin{matrix} Na \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Acetylchlorid.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Natriumchlorid.}}{\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O}.$$

Das Essigsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend riecht und bei 138° siedet. Es mischt sich nicht mit Wasser, sondern sinkt darin unter, zersetzt sich aber damit, besonders schnell beim Kochen, in Essigsäure. Mit Basen verbindet es sich nicht, ist daher ebenso wenig, wie die anorganischen Anhydride, eine Säure. Mit Bariumsuperoxyd unter guter Abkühlung zusammengebracht bildet es **Acetylperoxyd**: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O_2$, eine dicke ölige Flüssigkeit, welche dem Wasserstoffsupsroxyd ähnlich stark oxydirend wirkt und sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion zersetzt.

**Essigsäure** oder **Acetylsäure**: $C_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$ oder $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO.OH \end{matrix}\right.$, kommt in Form essigsaurer Salze in Pflanzensäften,

namentlich im Safte mancher Bäume (Eiche, Buche, Esche) vor, ebenso ist sie in thierischen Flüssigkeiten wie im Schweiss und in der Fleischflüssigkeit des Menschen gefunden worden. Sie bildet sich, wie erwähnt, durch Oxydation des Alkohols und kann ausserdem auf mannigfaltige Weise entstehen, so namentlich bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen, wie Holz, Stärke etc.

Ueber die Erzeugung der Essigsäure aus Alkohol und alkoholhaltigen Flüssigkeiten soll unten das Nähere folgen.

Um aus Holz Essigsäure zu gewinnen, wird dasselbe in eisernen Cylindern der trockenen Destillation unterworfen, wobei man neben Gasen und theerigen Produkten ein flüssiges Destillat erhält, das anfänglich viel Methylalkohol, später Essigsäure enthält. Die beiden Körper werden durch Destillation getrennt, der Holzessig mit Kalk neutralisirt, und die Lösung des Calciumacetats mit Natriumsulfat gefällt. Das in der Lösung bleibende Natriumacetat wird eingedampft und kann bis auf 250° erhitzt werden ohne Zersetznng zu erleiden. Wohl wird aber dabei der grösste Theil des noch vorhandenen Theers zerstört, so dass das nun folgende Auslaugen mit Wasser farbloses Natriumacetat liefert. Letzteres mit Schwefelsäure destillirt, gibt im Destillat Essigsäure.

Reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, bei 18° das V.-Gew. 1,063 hat und bei 17° zu weissen Krystallblättern erstarrt, wesshalb man die concentrirte Essigsäure auch E i s e s s i g nennt. Sie riecht stechend, schmeckt stark sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut. Beim Vermischen mit Wasser findet wie beim Alkohol Contraction statt, so dass zunächst das V.-Gew. steigt, und erst bei einer 50 proc. Essigsäure sinkt es unter das der reinen Säure. Auch mit Weingeist mischt sie sich. Sie löst Campher, verschiedene Harze und ätherische Oele.

Die aus Wein, Obstsäften, Bier, verdünntem Branntwein erzeugte verdünnte Essigsäure, der E s s i g, enthält häufig nicht mehr als 2 bis 3 Proc., selten 10 Proc. (D o p p e l e s s i g oder E s s i g s p r i t) Säure, ausserdem natürlich aber noch die übrigen Bestandtheile der Muttersubstanz, sowie häufig auch noch etwas unveränderten Alkohol, welcher Umstand Ursache ist, dass diesen Essigsorten ihres angenehmen Geschmackes wegen bei der Anwendung zum Würzen der Speisen der Vorzug gegeben wird vor derjeuigen, welche man durch Zusatz von Wasser zu reiner Essigsäure erhält, etwa solcher, welche man durch trockene Destillation von Holz gewinnen würde.

Die Prüfung des Essigs auf seinen Gehalt an Essigsäure geschieht am zweckmässigsten nach dem acidimetrischen Verfahren (vergl. S. 289). Mitunter wird der Essig mit stärkeren Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Weinsäure oder mit scharfen Pflanzenstoffen (Pfeffer, Senf, Bertramswurzel etc.)

verfälscht. Erstere sind auf analytischem Wege ohne Schwierigkeiten auszumitteln, letztere erkennt man daran, dass der mit Natriumcarbonat genau neutralisirte Essig, wenn er rein ist, einen mild salzigen, wenn er dagegen scharfe Pflanzenstoffe enthält, einen brennend aromatischen Geschmack zeigt.

**Acetate** oder **essigsaure Salze**: $M'C_2H_3O_2$ oder $\left.\begin{matrix} M' \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$ Man stellt die Acetate mit wenigen Ausnahmen durch Auflösen der Hydroxyde oder Carbonate der Metalle in der verdünnten Säure dar. Die normalen Acetate sind sämmtlich in Wasser löslich, die meisten sogar sehr leicht. Ausser dem Normalsalz gibt es bei mehreren Metallen noch basische Salze, welche theils in Wasser löslich sind, theils unlöslich. Die Acetate lassen sich leicht daran erkennen, dass sie mit Schwefelsäure oder mit einem Gemenge von ungefähr gleichen Volumtheilen Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, im ersteren Falle Essigsäure, im letzteren Essigäther entwickeln, welche beide an ihrem Geruch kenntlich sind.

Das **Kaliumacetat**: $KC_2H_3O_2$, ist äusserst leicht in Wasser löslich, so dass es schwierig krystallisirt und an der Luft zerfliesst. Auch in Alkohol ist das Salz löslich. Auf 300° erhitzt, schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt.

Das **Natriumacetat**: $NaC_2H_3O_2 . 3aq.$, krystallisirt aus der gesättigten, warmen Lösung in grossen monoklinen Prismen, welche an trockner Luft nur wenig verwittern und sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Das **Ammoniumacetat**: $(NH_4)'C_2H_3O_2$, ist sehr löslich, und wird in Lösung unter dem Namen Spiritus Mindereri als Arzneimittel benutzt.

**Aluminiumacetat** wird durch doppelte Zersetzung aus Aluminiumsulfat (Alaun) und Bleiacetat erhalten und in der Färberei und Zeugdruckerei als Beizmittel angewandt. In ähnlicher Weise bereitet und verwendet man auch Ferro- und Ferriacetat.

**Bleiacetat**: $Pb(C_2H_3O_2)'_2 . 3aq.$, im Handel Bleizucker genannt, wird im Grossen durch Auflösen von Bleioxyd in Essig oder Essigsäure dargestellt. Es krystallisirt in grossen farblosen monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern, anfangs süsslich, später widrig metallisch schmecken. Es ist sehr leicht im Wasser und auch im Alkohol löslich und ist sehr giftig. Die wässrige Lösung von Bleizucker löst beim Erwärmen oder beim Digeriren und zeitweisen Schütteln viel gepulvertes Bleioxyd auf und durch Vermischung mit Alkohol scheiden sich aus dieser Auflösung je nach der Menge des aufgelösten Bleioxydes basische Salze von der Zusammensetzung $Pb\left\{\begin{matrix} OH \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right.$ (½ Acetat) oder

$Pb_3\begin{cases}O_2\\(C_2H_3O_2)'_2\end{cases}$ ($^1/_3$ Anhydroacetat) ab. Die wässrige Lösung der letzteren Salze führt den Namen **Bleiessig** und wird in der Medicin als äusserliches Heilmittel angewendet. Kohlensäureanhydrid fällt aus der Lösung basisches Bleicarbonat (vgl. S. 377).

**Kupferacetat**: $Cu(C_2H_3O_2)'_2$ . aqu., wird durch Auflösen von Kupferoxyd oder gewöhnlichem Grünspahn in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation in dunkelgrünen, rhombischen Prismen erhalten. Es führt im Handel den unpassenden Namen destillirter Grünspahn. Der gewöhnliche Grünspahn des Handels besteht aus verschiedenen basischen Kupferacetaten, hauptsächlich aus $^1/_2$ und $^2/_3$ essigsaurem Kupfer. Er wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich und das Oxyd verbindet sich mit der Essigsäure zu Grünspahn, der die Platten allmählig in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft. Man benutzt den Grünspahn als Malerfarbe, Heilmittel und zur Darstellung grüner Farben. Eine der wichtigsten dieser Farben ist das Schweinfurter Grün, ein Doppelsalz von Kupferarsenit und Kupferacetat: $Cu_2\begin{cases}(AsO_2)'_3\\(C_2H_3O_2)'\end{cases}$, das man durch Vermischen der kochenden Lösung gleicher Theile arseniger Säure und krystallisirtem Grünspahn erhält. Der anfangs missfarbige Niederschlag nimmt beim Stehen in der Flüssigkeit eine schöne grüne Farbe an. Die Farbe ist sehr giftig und darf desshalb nicht als Anstrich zu Spielwaaren, Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. gebraucht werden.

**Aelylacetat oder Essigäther**: $(C_2H_5)'C_2H_3O_2$, entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Aethylalkohol, Kaliumacetat und Schwefelsäure. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 74° siedet und einen sehr angenehmen erfrischenden Geruch hat. Es ist im Weinessig enthalten, dem es seinen angenehmen Geruch mittheilt und findet in der Medicin Anwendung.

**Tiacetsäure**: $C_2H_4.OS$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung, welche zu Essigsäure in der nämlichen Beziehung steht, wie Mercaptan zu Alkohol, erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure:

$$5\,C_2H_4O_2 + P_2S_5 = P_2O_5 + 5\,C_2H_4.OS.$$

Es ist eine farblose, bei 93° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnerndem Geruch.

Aus Essigsäureanhydrid und Phosphorpentasulfid erhält man das Thiacetsäureanhydrid oder Acetylsulfid: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$ als eine farblose, bei 121° siedende Flüssigkeit.

**Aceton**: $C_3H_6O = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix}\right.$, ist der Repräsentant einer Gruppe von Körpern, welche man Ketone oder Acetone nennt. Die Ketone entstehen durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome, eines Alkoholradicals an ein und demselben mittelständigen Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom. Sie können als Aldehyde betrachtet werden, in welchen der H durch ein Alkoholradical vertreten ist; so kann das Aceton, wie obige Formel zeigt, als Acetaldehyd betrachtet werden, in welchem der H durch Methyl vertreten ist. Die Ketone sind meist flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Sie zeigen wie die Aldehyde grosse Neigung, sich zu polymerisiren, sind weniger leicht oxydirbar wie diese und erzeugen bei der Oxydation neben der zugehörigen Säure auch andere Substanzen. Die Bildungsweisen des Acetons sind sehr mannigfach. Diejenige aber, welche der aller übrigen Ketone analog ist, ist die der trockenen Destillation essigsaurer Salze, oder wenn die Dämpfe der Essigsäure durch eine rothglühende Röhre geleitet werden:

$$2\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$$

Essigsäure. Wasser. Kohlensäureanhydrid. Aceton.

Synthetisch erhält man das Aceton durch Einwirkung von Acetychlorid auf Zinkmethyl:

$$2\left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} + Zn\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. = ZnCl_2 + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}.$$

Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch, welches bei 56° siedet, sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt und brennbar ist. Es ist, ähnlich dem Alkohol, ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe wie Harze, Farbstoffe u. a. m. Mit saurem Natriumsulfit vereinigt es sich ähnlich wie Aldehyd zu einer krystallisirbaren Verbindung. In wässriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht nimmt es 2 Atome H auf und verwandelt sich in secundären Propylalkohol (vgl. S. 506).

**Stickstoffverbindungen des Acetyls.** Sowie die Alkoholradicale den H im Ammoniak zu substituiren fähig sind, so lassen sich auch die Säureradicale in das Molecül des Ammoniaks übertragen und liefern so Verbindungen, die man als Amide bezeichnet. Von den hieher gehörigen Verbindungen sind jedoch weit weniger bekannt als von den Substitutionsprodukten des Ammoniaks durch Alkoholradicale.

Das **Acetamid**: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet sich, wenn man Aethylacetat mit Ammoniak behandelt:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Ammoniak. Aethylacetat. Alkohol. Acetamid.

oder wenn man Ammoniumacetat erhitzt, wobei ein Molecül Wasser abgeschieden wird:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}O = H_2O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

Ammoniumacetat. Wasser. Acetamid.

Das Acetamid ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 221° siedet. In Wasser und Alkohol löst es sich sehr leicht. Mit Säuren verbindet es sich dem Ammoniak ähnlich zu salzartigen Verbindungen; es lässt sich aber in ihm auch ein Atom H durch Metalle ersetzen, und es verhält sich daher auch wie eine schwache Säure.

Das **Diacetamid**: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man beim Erhitzen von Acetamid in trockenem Chlorwasserstoffgas in farblosen, leicht löslichen Krystallnadeln:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + HCl = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Erhitzt man die Amide (oder die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren) mit wasserentziehenden Substanzen, so entstehen die sogenannten Nitrile der betreffenden Säuren, welche identisch sind mit den Cyanverbindungen der Alkoholradicale mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt. So verwandeln sich die Acetamide (oder das Ammoniumacetat) mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt unter Verlust von Wasser in Acetonitril (Methylcyanid):

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N - H_2O = (C_2H_3)'''N = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CN'''\end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O - 2H_2O = (C_2H_3)'''N = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CN'''\end{matrix}\right..$$

Die Nitrile absorbiren bei der Behandlung mit kochenden kaustischen Alkalien 2 Mol. Wasser und gehen wieder in die Ammoniumsalze der betreffenden Säuren über:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN'''\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + NH_3.$$

**Chlorsubstitutionsprodukte der Acetylverbindungen.** In dem Acetyl, sowie in allen Radicalen der mit der Essigsäure homologen Säuren lässt sich der H ganz oder theilweise durch Halogene ersetzen, wodurch neue einwerthige Säureradicale entstehen, welche in ihrem chemischen Verhalten im Allgemeinen mit den ursprüng-

lichen Radicalen übereinstimmen. So entsteht bei der Einwirkung von Cl auf kochende Essigsäure je nach der Dauer der Einwirkung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2HCl_2O\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Monochlor- Dichlor- Trichloressigsäure.

Monochlor- und Trichloressigsäure sind feste krystallinische Körper; erstere schmilzt bei 62° und siedet bei 186°, letztere schmilzt bei 46° und siedet bei 200°. Die Dichloressigsäure ist flüssig. Diese drei Verbindungen sind starke Säuren und bilden wie Essigsäure Salze, Aether u. s. w. In den wässrigen Lösungen dieser Säuren und ihrer Salze entsteht auf Zusatz einer Silbersalzlösung kein Niederschlag, was eben als Beweis dient, dass das Cl im Radical enthalten ist. Mit einer Flüssigkeit, in der sich H entwickelt, z. B. mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, gehen die gechlorten Essigsäuren wieder in gewöhnliche Essigsäure über.

Ganz ähnlich, wie die Chloressigsäuren, verhalten sich die Brom- und Jodessigsäuren.

Durch die Einwirkung von Cl auf Aldehyd erhält man das **Chloral:** $\left.\begin{matrix}H\\C_2Cl_3O\end{matrix}\right\}$, welches der Aldehyd der Trichloressigsäure ist und durch Oxydation in diese Säure übergeht. Das Chloral ist eine farblose, durchdringend unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 99° siedet und sich dem Acetaldehyd sehr ähnlich verhält. Wie dieser bildet es eine feste Verbindung mit Ammoniak, welche Silbersalze reducirt, und verbindet sich mit sauren Sulfiten der Alkalimetalle zu krystallisirten Verbindungen. Mit Wasser mischt es sich, verbindet sich aber mit wenig Wasser zu dem sogenannten **Chloralhydrat:** $C_2Cl_3H(OH)_2$, welche Verbindung man auch durch Einleiten von Cl in absoluten Alkohol, so lange noch Chlorwasserstoff entweicht, erhält. Das Chloralhydrat bildet weisse Krystalle und siedet bei 120°. In Wasser ist es leicht löslich. Durch Schwefelsäure wird es in Chloral und Wasser zersetzt. Alkalien verwandeln es in Chloroform und ein Salz der Ameisensäure:

$$C_2Cl_3H(OH)_2 + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Na\\COH\end{matrix}\right\}O + H_2O + \left.\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\right\}.$$

Chloralhydrat. Natriumhydroxyd. Natriumformat. Wasser. Chloroform.

Das Choralhydrat wird in der Medicin als schlafmachendes Mittel angewendet.

## A. Alkoholradicale und Alkoholsäureradicale.

### a. Einwerthige Radicale.

Wir stellen im Nachstehenden die wichtigsten Glieder der Reihe der einwerthigen Alkoholradicale, zu denen auch das Aethyl gehört, mit den ihnen entsprechenden Säureradicalen übersichtlich zusammen.

| Alkoholradicale | | Alkoholsäureradicale | |
|---|---|---|---|
| | $C_nH_{2n+1}$ | | $C_nH_{2n-1}O$ |
| $CH_3$ | = Methyl | $CHO$ | = Formyl |
| $C_2H_5$ | = Aethyl | $C_2H_3O$ | = Acetyl |
| $C_3H_7$ | = Propyl | $C_3H_5O$ | = Propionyl |
| $C_4H_9$ | = Butyl | $C_4H_7O$ | = Butyryl |
| $C_5H_{11}$ | = Amyl | $C_5H_9O$ | = Valeryl |
| $C_6H_{13}$ | = Hexyl (Caproyl) | $C_6H_{10}O$ | = Capronyl |
| $C_7H_{15}$ | = Heptyl | $C_7H_{13}O$ | = Oenanthyl |
| $C_8H_{17}$ | = Octyl | $C_8H_{15}O$ | = Capryl |
| $C_9H_{19}$ | = Nonyl (Pelargyl) | $C_9H_{17}N$ | = Pelargonyl |
| $C_{10}H_{21}$ | = Decyl (Rutyl) | $C_{10}H_{19}O$ | = Caprinyl |
| $C_{16}H_{33}$ | = Hexadecyl (Cetyl) | $C_{16}H_{31}O$ | = Palmityl |
| | Unbekannt | $C_{18}H_{33}O$ | = Stearyl |
| $C_{27}H_{55}$ | = Ceryl | $C_{27}H_{53}O$ | = Cerotyl |
| $C_{30}H_{61}$ | = Myricyl | $C_{30}H_{59}O$ | = Melissyl. |

Alle diese Radicale, ebensowohl die Alkohol- wie die Alkoholsäureradicale, sind im freien Zustande nicht bekannt. Jedem der Alkoholradicale entspricht ein oder mehrere (isomere) Alkohole, jedem Alkoholsäureradical eine oder mehrere (isomere) Säuren. Von den wichtigeren derselben sind die Formeln, Siedepunkte und Schmelzpunkte in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

| Alkohole | Formel | Siedepunkt | Säuren | Formel | Siedepunkt | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Methylalkohol | $CH_4O$ | 65° | Ameisensäure | $CH_2O_2$ | 100° | 1° |
| Aethylalkohol | $C_2H_6O$ | 78 | Essigsäure | $C_2H_4O_2$ | 118 | 17 |
| Propylalkohol | $C_3H_8O$ | 97 | Propionsäure | $C_3H_6O_2$ | 140 | — |
| Isobutylalkohol } | $C_4H_{10}O$ | 108 | Isobuttersäure } | $C_4H_8O_2$ | 153 | — |
| Butylalkohol } | | 115 | Buttersäure } | | 162 | — |
| Amylalkohol } | $C_5H_{12}O$ | 132 | Valeriansäure } | $C_5H_{10}O_2$ | 175 | — |
| Pentylalkohol } | | 153 | Pentylsäure } | | 185 | — |
| Hexylalkohol | $C_6H_{14}O$ | 150 | Capronsäure | $C_6H_{12}O_2$ | 199 | 5 |
| Heptylalkohol | $C_7H_{16}O$ | 170 | Oenantylsäure | $G_7H_{14}O_2$ | 219 | — |
| Octylalkohol | $C_8H_{16}O$ | 190 | Caprylsäure | $C_8H_{16}O_2$ | 236 | 14 |
| Nonylalkohol | $C_9H_{20}O$ | — | Pelargonsäure | $C_9H_{18}O_2$ | 260 | 18 |
| Decatylalkohol | $C_{10}H_{22}O$ | 212 | Caprinsäure | $C_{10}H_{20}O_2$ | 270 | 30 |
| | | Schm.-punkt | | | | |
| Cetylalkohol | $C_{16}H_{34}O$ | 50° | Palmitinsäure | $C_{16}H_{32}O_2$ | | 62 |
| Unbekannt | | | Stearinsäure | $C_{18}H_{36}O_2$ | | 69 |
| Cerylalkohol | $C_{27}H_{56}O$ | 79 | Cerotinsäure | $C_{27}H_{54}O_2$ | | 78 |
| Myricylalkohol | $C_{30}H_{62}O$ | 85 | Melissinsäure | $C_{30}H_{60}O_2$ | | 80 |

Die Alkohole bilden sich bei verschiedenen chemischen Prozessen. Die neun ersten Glieder der Reihe lassen sich auf synthetischem Wege aus den Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale erhalten. Der Aethylalkohol und die folgenden Alkohole bis zum Heptylalkohol entstehen ausserdem bei der geistigen Gährung des Zuckers und werden aus den gegohrenen Flüssigkeiten durch mehrfach fractionirte Destillation erhalten. Nur die drei letzten Glieder der Reihe finden sich in der Natur in verschiedenen Fetten und Wachsarten fertig gebildet vor und können aus diesen durch Behandlung mit Aetzalkalien abgeschieden werden.

Die Alkohole sind sämmtlich farblos, die mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt dünnflüssige, die vom Hexylalkohol bis zum Decatylalkohol dickflüssige, Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol feste, aber schmelzbare Körper. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Alkohole steigen ihre Siedepunkte und Schmelzpunkte, während in eben dem Maasse sich ihre Löslichkeit im Wasser und Aether vermindert. Alle bis auf die letzten beiden sind vollkommen flüchtig und unzersetzt destillirbar.

Die Reihe von Säuren, welche man durch die Einwirkung oxydirender Substanzen auf die einwerthigen Alkohole erhält, wird, da sich die meisten derselben in Thier- und Pflanzenfetten fertig gebildet vorfinden, Fettsäurereihe genannt. Ausser durch Oxydation der Alkohole entstehen manche Fettsäuren, wie die Essigsäure und Propionsäure, durch Gährung; ferner lassen sich die Säuren von der Pelargonsäure abwärts durch Oxydation hoch zusammengesetzter Körper, wie der Eiweisskörper, des Stärkmehls, des Zuckers etc. mit Salpetersäure, Chromsäure oder schmelzendem Kaliumhydroxyd hervorbringen.

Aehnlich wie bei den Alkoholen ändern sich die Eigenschaften der Fettsäuren fortlaufend mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes. Die Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt bis zur Caprylsäure sind in gewöhnlicher Temperatur flüssig und lassen sich unzersetzt überdestilliren (flüchtige Fettsäuren). Um je $CH_2$, welche sie mehr enthalten, steigt ihr Siedepunkt um etwa $19^0$. Dieselben sind im Wasser, Alkohol und Aether, in ersterem die höheren Glieder der Reihe freilich sehr schwer löslich. Die übrigen Säuren (eigentliche Fettsäuren) sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und lassen sich nicht ohne Zersetzung oder nur mit überhitzten Wasserdämpfen überdestilliren, ihre Schmelzpunkte steigen ebenfalls mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol nur in der Siedhitze, in Aether jedoch leicht löslich.

Von den Salzen der Fettsäuren sind die der Alkalien im Wasser löslich. Die Salze der Metalle anderer Gruppen sind bei Ameisensäure und Essigsäure noch meist löslich, werden aber um so schwerer löslich, je höher zusammengesetzt die Säure ist.

Die Alkalisalze der Fettsäuren werden durch Electrolyse stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäureanhydrid, H und das Radical des Alkohols mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt zerfällt; leitet man z. B. durch eine concentrirte Lösung von Kaliumacetat einen galvanischen Strom, so entsteht Kohlensäureanhydrid, H und Methyl, welches letztere sich im Augenblicke des Freiwerdens mit einem zweiten Methyl zu Aethylwasserstoff verbindet:

$$2\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$$

Essigsäure. Kohlensäureanhydrid. Aethylwasserstoff.

Werden die fettigen Säuren mit überschüssigem Kalium- oder Natriumhydroxyd erhitzt, so bildet sich ein Carbonat und die Verbindung des Alkoholradicals mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt mit H; so entsteht aus Essigsäure ein Carbonat und Methylwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na_2\\CO\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$$

Essigsäure. Natriumhydroxyd. Wasser. Natriumcarbonat. Methylwasserstoff.

Umgekehrt kann jede fette Säure aus einer Verbindung eines Alkoholradicals mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt gebildet werden.

Natriummethyl und Kohlensäureanhydrid verbinden sich direct zu Natriumacetat:

$$\left.\begin{matrix}Na\\CH_3\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix}Na\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O.$$

Natriummethyl. Kohlensäureanhydrid. Natriumacetat.

Methylwasserstoff gibt mit Chlorkohlenoxyd zusammengebracht Salzsäure und Acetylchlorid, welches letztere durch Wasser in Essigsäure und Salzsäure zerlegt wird:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + COCl_2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$$

Methylwasserstoff. Chlorkohlenoxyd. Chlorwasserstoffsäure. Acetylchlorid.

$$\left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Acetylchlorid. Wasser. Chlorwasserstoffsäure. Essigsäure.

Behandelt man Kaliummethylsulfat mit Kaliumcyanid, so erhält man Acetonitril, welches mit Kalilauge erhitzt, Ammoniak und Kaliumacetat gibt:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN'''\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = NH_3 + \left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Acetonitril. Kaliumhydroxyd. Wasser. Ammoniak. Kaliumacetat.

Alle diese Zersetzungs- und Bildungsweisen der fetten Säuren, welche den Uebergang von jedem Alkohol oder von der ihm zugehörigen Säure zu dem Alkohol und der Säure mit nächst

höherem Kohlenstoffgehalt und allen abgeleiteten Verbindungen, sowie umgekehrt, ermöglichen, zeigen unzweideutig, dass die Säureradicale derselben Carbonyl: CO, das Radical der Kohlensäure, und ein Alkoholradical als nähere Bestandtheile enthalten. Man kann dieselben demnach in weiter aufgelöster Form wie folgt schreiben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Formyl | $CHO$ = | $H . CO$ | = | Hydrocarbonyl |
| Acetyl | $C_2H_3O$ = | $CH_3 . CO$ | = | Methylcarbonyl |
| Propionyl | $C_3H_5O$ = | $C_2H_5 . CO$ | = | Aethylcarbonyl |

und die Säuren wären zu schreiben:

$$\left.\begin{matrix} H . CO \\ H \end{matrix}\right\}O = \text{Ameisensäure}$$

$$\left.\begin{matrix} CH_3 . CO \\ H \end{matrix}\right\}O = \text{Essigsäure}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . CO \\ H \end{matrix}\right\}O = \text{Propionsäure etc.}$$

Alle diese Säuren kann man daher als Verbindungen der Alkoholradicale mit der einwerthigen Gruppe $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O$ oder $CO.OH$ oder $CO_2H$, Carboxyl genannt, betrachten. Dieselbe entsteht durch Oxydation von Methyl, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.OH \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO.OH \end{matrix}\right.$$

Aethylwasserstoff. Alkohol. Essigsäure.

Ferners bildet sie sich aus der Gruppe $CN'''$, Cyan, wie wir oben gesehen haben. Umgekehrt lässt sich das Carboxyl wieder leicht in Cyan überführen, indem man dem Ammoniumsalz einer fetten Säure 2 Molecüle Wasser entzieht; so erhält man z. B. aus Ammoniumacetat beim Erhitzen mit Phosporsäureanhydrid, wie wir Seite 483 gesehen haben, Acetonitril (Methylcyanid).

### b. Zweiwerthige Radicale.

Die oben abgehandelten einwerthigen Alkoholrodicale gehen durch Verlust von 1 At. H in eine homologe Reihe zweiwerthiger Radicale über, welche man Olefine nennt. Die Namen derselben bildet man, indem man an den Namen des einwerthigen Alkoholradicals mit gleichem Kohlenstoffgehalt die Endung „en" anhängt:

$$\underset{\text{Aethyl.}}{C_2H_5} - H = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Diese Radicale bilden sich:

1) Aus den einwerthigen Alkoholen, wenn man denselben durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinkchlorid die Elemente des Wassers entzieht, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_6O} - \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

2) Durch Austritt von Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w. aus den Chloriden, Jodiden u. s. w. der einwerthigen Alkohol-

radicale, wenn man dieselben mit alkoholischer Kaliumlauge erhitzt, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylchlorid.}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{KCl} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

3) Bei der trockenen Destillation vieler organischer Körper; sie bilden daher einen Hauptbestandtheil des Steinkohlen- und Holztheers.

Die Radicale sind bis auf das erste Glied, das Methylen, im isolirten Zustande bekannt. Das Aethylen ist schon Seite 185 beschrieben worden. Propylen und Butylen sind, wie das Aethylen, coërcible Gase. Die Radicale mit höherem Kohlenstoffgehalt ($C_5 - C_{16}$) sind Flüssigkeiten, deren Siedepunkt mit dem Kohlenstoffgehalt steigt (Amylen 35°, Hexylen 69°, Heptylen 95°, Octylen 125°, Decylen 160°, Cetylen 275°), Cerylen $C_{27}H_{54}$ und Myricylen $C_{30}H_{60}$ feste Körper, von denen ersterer bei 57°, letzterer bei 62° schmilzt. Alle sind flüchtig.

Die zweiwerthigen Radicale zeichnen sich gegenüber den einwerthigen Radicalen besonders dadurch aus, dass sie sich mit den Elementen der Chlorgruppe direct vereinigen. Mit der Gruppe HO, dem Hydroxyl, bilden sie den Alkoholen der einwerthigen Radicale analoge Verbindungen, welche wegen ihres süsslichen Geschmackes den Namen Glycole oder Glycolalkohole erhalten haben.

Wie aus den einwerthigen Alkoholen durch Oxydation die fetten Säuren entstehen, so werden aus den zweiwerthigen Alkoholen bestimmte Säuren erhalten, nur mit dem Unterschiede, dass hier jedem Alkohol zwei Säuren entsprechen, welche weniger oder mehr fortgeschrittene Oxydationsprodukte jener sind, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + 2O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \underset{\text{Glycolsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

$$\underset{\text{Glycolsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + 2O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \underset{\text{Oxalsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Das zweiwerthige Radical Aethylen: $C_2H_4$, wurde in das zweiwerthige Säureradical Glycolyl: $C_2H_2O$, und dieses in das zweiwerthige Säureradical Oxalyl: $C_2O_2$, übergeführt, und die Glycolsäure ist sohin eine intermediäre Säure, ein Zwischenprodukt der Oxydation von Aethylenalkohol zu Oxalsäure. Die Oxalsäure aber steht zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol; sie ist seine eigentliche Säure. Keines der den zweiwerthigen Alkoholradicalen entsprechenden Säureradicale ist im freien Zustande bekannt.

Die Aldehyde der zweiwerthigen Alkohole fehlen, mit Ausnahme der Aldehyde des Aethylenalkohols.

Die bisher bekannten zweiwerthigen Alkoholradicale und ihnen correspondirenden Säureradicale sind:

| Alkoholradicale | | Säureradicale 1. Reihe | | Säureradicale 2. Reihe | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $C_nH_{2n}$ | | $C_nH_{2n-2}O$ | | $C_nH_{2n-4}O_2$ |
| Methylen | $CH_2$ | — | — | — | — |
| Aethylen | $C_2H_4$ | Glycolyl | $C_2H_2O$ | Oxalyl | $C_2O_2$ |
| Propylen | $C_3H_6$ | Lactyl | $C_3H_4O$ | Manolyl | $C_3H_2O_2$ |
| Butylen, Isobutylen | $C_4H_8$ | Butylactyl | $C_4H_6O$ | Succinyl | $C_4H_4O_2$ |
| Amylen, Isomamylen | $C_5H_{10}$ | Valerolactyl | $C_5H_8O$ | Pyrotartryl | $C_5H_6O_2$ |
| Hexylen | $C_6H_{12}$ | Leucyl | $C_6H_{10}$ | Adipyl | $C_6H_8O_2$ |
| Heptylen | $C_7H_{14}$ | — | — | Pimelyl | $C_7H_{10}O_2$ |
| Octylen | $C_8H_{14}$ | — | — | Suberyl | $C_8H_{12}O_2$ |
| Nonylen | $C_9H_{18}$ | — | — | Anchoyl | $C_9H_{14}O_2$ |
| Decylen | $C_{10}H_{20}$ | — | — | Sebacyl | $C_{10}H_{16}O_2$ |
| Cetylen | $C_{16}H_{32}$ | | | | |
| Cerylen | $C_{27}H_{54}$ | | | | |
| Myricylen | $C_{30}H_{60}$ | | | | |

Die den Radicalen entsprechenden Alkohole und Säuren:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Methylenglycol | — | — | — | — | — |
| Aethylenglycol | $C_2H_6O_2$ | Glycolsäure | $C_2H_4O_3$ | Oxalsäure | $C_2H_2O_4$ |
| Propylenglycol | $C_3H_8O_2$ | Milchs. | $C_3H_6O_3$ | Malons. | $C_3H_4O_4$ |
| Isobutylenglycol | $C_4H_{10}O_2$ | Butylactins. | $C_4H_8O_3$ | Bernsteins. | $C_4H_6O_4$ |
| Amylenglycol | $C_5H_{12}O_2$ | Valerolactins. | $C_5H_{10}O_3$ | Lipinsäure | $C_5H_8O_4$ |
| Hexylenglycol | $C_6H_{14}O_2$ | Leucins. | $C_6H_{12}O_3$ | Adipins. | $C_6H_{10}O_4$ |
| — | — | — | — | Pimelins. | $C_7H_{12}O_4$ |
| Octylenglycol | $C_8H_{18}O_2$ | — | — | Korks. | $C_8H_{14}O_4$ |
| — | — | — | — | Azelains. | $C_9H_{16}O_4$ |
| — | — | — | — | Sebacyls. | $C_{10}H_{18}O_4$ |

Die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole lassen sich durch Destillation ihrer zusammengesetzten Aether, namentlich der Acetate mit Kaliumhydroxyd erhalten:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)'_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylenacetat. Kaliumhydroxyd. Kaliumacetat. Aethylenclycol.

Sie sind farblose, flüssige, erst bei ziemlich hoher Temperatur siedende Substanzen. In Betreff ihrer Siedepunkte machen sie eine Ausnahme von allen andern homologen Reihen, indem bei den vier ersten Gliedern der Siedepunkt mit dem steigenden Gehalt an C niedriger wird; es erklärt sich diese scheinbare Ausnahme dadurch, dass die vier Alkohole nicht dieselbe Constitution haben und also nicht in eine Reihe gehören.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aethylenglycol | $C_2H_6O_2$ | siedet bei | 197,5° |
| Propylenglycol | $C_3H_8O_2$ | „ „ | 188° |
| Butylenglycol | $C_4H_{10}O_2$ | „ „ | 183° |
| Amylenglycol | $O_5H_{12}O_2$ | „ „ | 177° |

Die Glycole enthalten zwei Wasserstoffatome, welche mit dem C nur indirect, durch Vermittlung des O in Verbindung stehen, d. h. sie enthalten zweimal die Gruppe HO, das Hydroxyl. Diese Alkohole geben durch Vertretung der beiden Hydroxyle durch zwei einwerthige, oder durch ein zweiwerthiges Säureradical die normalen zusammengesetzten Aether, durch Vertretung nur eines Hydroxyls basische zusammengesetzte Aether. Die Oxyde der zweiwerthigen Alkoholradicale können als ihre Aether betrachtet werden:

$$C_3H_4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. \qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Aethylenchlorhydrin. Aethylendichlorid.

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right. \qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right.$$

Aethylenmonoacetat. Aethylendiacetat.

$$C_2H_4O$$

Aethylenoxyd.

Wird der Hydroxylwasserstoff der Glycole durch einwerthige Alkoholradicale vertreten, so entstehen gemischte Aether, wird er durch Metalle vertreten, so entstehen den Metallverbindungen der einwerthigen Alkohole (Kalium-, Natriumäthylat etc.) analoge Verbindungen:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}\right. \qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Monäthylglycol. Diäthylglycol.

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}\right. \qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.$$

Mononatriumglycol. Dinatriumglycol.

Indem endlich auch der H des Ammoniaks und des Ammoniums durch derartige zweiwerthige Alkoholradicale vertretbar ist, entstehen starke Basen: primäre, secundäre, tertiäre Diamine, Triamine, Tetramine und Diammonium-, Triammonium-, Tetrammoniumbasen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 \qquad (C_2H_4)''_3N_2$$

Aethylendiamin. Triäthylendiamin.

Sämmtliche hieher gehörigen Säuren, von denen die erste Reihe als Milchsäurereihe, die zweite als Oxalsäurereihe bezeichnet wird, enthalten zwei ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoffatome. Diese beiden Wasserstoffatome verhalten sich aber bei den beiden Reihen von Säuren nicht gleich. Bei den Säuren der Milchsäurereihe ist nur eines derselben auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung durch Metalle vertretbar, während das andere durch Alkohol- und Säureradicale leicht substituirt werden kann, aber nur schwierig durch Metalle (Alkalimetalle), wesshalb man diese Säuren zweiatomig mono-

hydrische nennt. Bei den Säuren der Oxalsäurereihe sind beide ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoffatome durch Metalle gleich leicht vertretbar. Die Verschiedenartigkeit der beiden Wasserstoffatome dieser zwei Reihen von Säuren erklärt sich durch ihre verschiedene Stellung. Die Säuren der Milchsäurereihe enthalten zweimal die Gruppe OH; dieselbe ist aber nur einmal mit der Gruppe CO, das zweitemal mit dem C direct wie in den Alkoholen verbunden; die Säuren der Oxalsäurereihe dagegen enthalten ebenfalls die Gruppe OH zweimal, aber beidemal mit der Gruppe CO verbunden, wie dies nachstehende Formeln des Aethylenglycols, der Glycolsäure und Oxalsäure versinnlichen:

$$\left\{\begin{array}{l}CH_2.OH\\CH_2.OH\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}CH_2.OH\\CO\ .OH\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}CO.CH\\CO.OH\end{array}\right.$$

Aethylenglycol. Glycolsäure. Oxalsäure.

Nur der H des mit der Carbonylgruppe CO verbundenen Hydroxyls verhält sich wie jener einer Säure, d. h. ist leicht durch Metalle vertretbar, während der H des mit dem C direct verbundenen Hydroxyls sich ganz wie der H eines Alkohols verhält. In der Oxalsäure sind desshalb beide, bei der Glycolsäure nur eines der ausserhalb des Radicals befindlichen Wasserstoffatome leicht durch Metalle vertretbar.

Die Säuren der Milchsäurereihe stehen demnach gewissermaassen in der Mitte zwischen eigentlichen Alkoholen und eigentlichen Säuren. Ersetzt man z. B. in der Milchsäure den H des sauren Hydroxyls durch ein Alkoholradical, so erhält man eine neutrale, den normalen Salzen entsprechende Aetherart der Milchsäure; ersetzt man aber den H des alkoholischen Hydroxyls durch ein Alkoholradical, so erhält man eine ätherartige Verbindung, die Aethylmilchsäure, welche eine ebenso starke Säure ist wie die Milchsäure selbst.

$$\left\{\begin{array}{l}CH_4\cdot OH\\CO\cdot OC_2H_5\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}CH_4\cdot OC_2H_5\\CO\cdot OH\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}CH_4\cdot OC_2H_5\\CO\cdot OC_2H_5\end{array}\right.$$

Milchsäureäther. Aethylmilchsäure Aethylmilchsäure Aethyläther.

Sowie man die Radicale der fetten Säuren in ein einwerthiges Alkoholradical und in Carbonyl auflösen kann, so kann man die Radicale der Milchsäurereihe auflösen in das nächst niedere zweiwerthige Alkoholradical und Carbonyl, z. B.:

Glycolyl $C_2H_2O = CH_2\cdot CO$ = Methylencarbonyl,

Lactyl $C_3H_4O = C_2H_4\cdot CO$ = Aethylencarbonyl etc.

und die Radicale der Oxalsäurereihe mit Ausnahme der Oxalsäure selbst in das nächst niedere zweiwerthige Alkoholradical und Dicarbonyl, d. h. zweimal CO, z. B.:

Malonyl $C_3H_2O_2 = CH_2\left\{\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right.$ = Methylendicarbonyl,

Succinyl $C_4H_4O_2 = C_2H_4\left\{\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right.$ = Aethylendicarbonyl etc.

Die Säuren der Milchsäurereihe stehen in naher Beziehung zu den fetten Säuren, und man kann durch einfache Reactionen die Glieder der zwei Reihen ineinander überführen. So geht die Chloressigsäure beim Erhitzen mit Wasser in Glycolsäure und Salzsäure über:

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_2ClO\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_2(HO)'O\end{matrix}\right\}O$$

Chloressigsäure. Glycolsäure.

während die Glycolsäure durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Essigsäure verwandelt wird:

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_2(HO)'O\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = H_2O + 2J + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Glycolsäure. Essigsäure.

Auch die Säuren der Oxalsäurereihe stehen in naher Beziehung zu den fetten Säuren. Letztere können nämlich durch Oxydation in erstere verwandelt werden. So geht z. B. die Buttersäure beim Erhitzen mit Salpetersäure in Bernsteinsäure über:

$$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O + 3O = H_2O + \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Buttersäure. Bernsteinsäure.

Umgekehrt können die Säuren der Oxalsäurereihe in das nächst niedrige Glied der Fettsäurereihe verwandelt werden. So verwandelt sich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Bernsteinsäure in Propionsäure; es findet dabei Abspaltung von Kohlensäureanhydrid statt.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}O_2 - CO_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$$

Bernsteinsäure. Propionsäure.

## c. Dreiwerthige (drei- und einwerthige) Radicale.

Wie aus den einwerthigen Alkoholradicalen durch Entziehung eines Atoms H eine homologe Reihe zweiwerthiger Radicale entsteht, so entsteht aus den zweiwerthigen durch Entziehung eines Atoms H eine homologe Reihe dreiwerthiger Radicale. Es entsprechen sich daher:

| einwerthig | zweiwerthig | dreiwerthig |
|---|---|---|
| Methyl $CH_3$ | Methylen $CH_2$ | Methenyl $CH$ |
| Aethyl $C_2H_5$ | Aethylen $C_2H_4$ | Aethenyl $C_2H_3$ |
| Propyl $C_3H_7$ | Propylen $C_3H_6$ | Propenyl $C_3H_5$ |
| Amyl $C_5H_{11}$ | Amylen $C_5H_{10}$ | Amenyl $C_5H_9$ |

Die Alkohole dieser Radicale werden Glycerine genannt. Methenyl- und Aethenylglycerin sind noch nicht dargestellt worden und das Amenylglycerin ist noch sehr wenig untersucht. Genauer

kennt man bis jetzt nur den Propenylalkohol oder das Propenyglycerin: $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, gewöhnlich kurzweg Glycerin genannt.

Aus dem Propenylglycerin erhält man durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure die dreiatomige monohydrische Glycerinsäure: $\left.\begin{matrix}H\\C_4H_3(HO)'_2O\end{matrix}\right\}O$, welche zu ihm in demselben Verhältnisse steht, wie die Glycolsäure zum Aethylenalkohol:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol.}}{C_2H_6O_2} - 2H + O = \underset{\text{Glycolsäure.}}{C_2H_4O_3}$$

$$\underset{\text{Propenylalkohol.}}{C_3H_8O_3} - 2H + O = \underset{\text{Glycerinsäure.}}{C_3H_6O_4}$$

Zu den zwei- und einwerthigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt steht der Propenylalkohol in einer sehr einfachen Beziehung, in derselben, in welcher die Glycerinsäure zur Milchsäure und Propionsäure steht:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Propylalkohol | $= C_3H_8O$ | Propionsäure | $= C_3H_6O_2$ |
| Propylenalkohol | $= C_3H_8O_2$ | Milchsäure | $= C_3H_6O_3$ |
| Propenylalkohl | $= C_3H_8O_3$ | Glycerinsäure | $= C_3H_6O_3$. |

Man sieht, dass durch einfachen Austritt von O der Propenylalkohol in Propylenalkohol und dieser in Propylalkohol übergehen könnte, ebenso wie die Säuren durch dieselbe Reaction ineinander übergeführt werden können. In der That kann man den Propenylalkohol in den Propylenalkohol und diesen in Propylalkohol verwandeln, ebenso, wie man Glycerinsäure und Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat.

Die dreiwerthigen Radicale können auch, indem sich zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Verwandtschaftseinheiten aneinanderketten, als einwerthige Radicale fungiren. Die wichtigsten hieher gehörigen Radicale sind:

| Alkoholradicale | | Säureradicale | |
|---|---|---|---|
| $C_nH_{2n-1}$ | | $C_nH_{2n-3}O$ | |
| Vinyl | $C_2H_3$ | — | — |
| Allyl | $C_3H_5$ | Acryl | $C_3H_3O$ |
| — | — | Crotonyl | $C_4H_5O$ |
| — | — | Angelicyl | $C_5H_7O$ |
| — | — | Pyroterebyl | $C_6H_9O$ |
| — | — | Cimicyl | $C_{14}H_{25}O$ |
| — | — | Hypogaeyl | $C_{16}H_{29}O$ |
| — | — | Oleyl | $C_{18}H_{33}O$ |
| — | — | Erucyl | $C_{22}H_{41}$ |

Von den Alkoholen dieser Radicale ist nur der des Allyls, der Allylalkohol: $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$, genauer untersucht. Als wasserstoffärmere Verbindungen können sich die Allylverbindungen mit H,

den Elementen der Chlorgruppe u. s. w. vereinigen, wodurch sie entweder in Propyl- oder Propenylverbindungen übergeführt werden.

Die hieher gehörigen Säuren, als deren Repräsentant die Oelsäure, das beststudirte Glied dient, bilden die sogenannte Oelsäurereihe. Die Glieder dieser Reihe sind:

| | |
|---|---|
| Acrylsäure | $C_3H_4O_2$ |
| Crotonsäure | $C_4H_6O_2$ |
| Angelicasäure | $C_5H_8O_2$ |
| Brenzterebinsäure | $C_6H_{10}O_2$ |
| Cimininsäure | $C_{14}H_{26}O_2$ |
| Hypogaesäure | $C_{16}H_{30}O_2$ |
| Oelsäure | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Erucasäure | $C_{22}H_{42}O_2$. |

Die Säuren der Oelsäurereihe sind theils fest, theils flüssig, die festen stets leicht schmelzbar, die flüssigen zum Theile flüchtig. Die meisten von ihnen finden sich als Bestandtheile der Fette.

Die Oelsäuren sind zerleglicher und unbeständiger als die festen und flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe und sind desshalb schwierig rein darzustellen. Sie oxydiren sich namentlich leicht an der Luft unter Bildung von gelb- bis braungefärbten, zähflüssigen übelriechenden Substanzen. Diese Veränderungen erleiden sie namentlich, wenn sie in den Fetten eiweissartige Stoffe als Verunreinigung finden und die Fette nehmen dadurch einen unangenehmen Geruch und Geschmack an, den man bei den sogenannten ranzigen Fetten antrifft.

Alle hieher gehörigen Säuren zerfallen, wenn sie mit schmelzendem Kaliumhydroxyd behandelt werden, unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und in eine andere Säure aus der Fettsäurereihe unter gleichzeitigem Freiwerden von H; z. B.:

$$\underset{\text{Acrylsäure.}}{C_3H_4O_2} + H_2O = 2H + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

$$\underset{\text{Oelsäure.}}{C_{18}H_{34}O_2} + 2H_2O = 2H + \underset{\text{Palmitinsäure.}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

Nach diesen Umsetzungen kann man die Oelsäuren als Essigsäure betrachten, in welcher 2 At. H durch ein zweiwerthiges Alkoholradical der Aethylreihe ersetzt sind. So wäre die Acrylsäure: $\left.\begin{matrix}H\\C_2H(CH_2)''O\end{matrix}\right\}O$, d. h. Essigsäure, in der 2 At. H durch Methylen ersetzt sind, die Oelsäure: $\left.\begin{matrix}C_2H(C_{16}H_{32})''O\\H\end{matrix}\right\}O$, d. h. Essigsäure in der 2 At. H durch Cetylen ersetzt sind.

Die Säuren verbinden sich direct mit H und Br und gehen dadurch in die entsprechenden Säuren der Fettsäurereihe über; so liefert Acrylsäure mit Natriumamalgam behandelt Propionsäure:

$$\underset{\text{Acrylsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_3H_4O\end{matrix}\right\}O} + 2H = \underset{\text{Propionsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_3H_6O\end{matrix}\right\}O}$$

Man kann demnach aus der Oelsäurereihe in die Reihe der Fettsäuren übergehen.

Umgekehrt können aber auch die Fettsäuren in Säuren der Oelsäurereihe verwandelt werden; so geht Monojodpropionsäure beim Erhitzen unter Austritt von Jodwasserstoffsäure in Acrylsäure über:

$$\left.\begin{matrix}H\\C_3H_5JO\end{matrix}\right\}O - HJ = \left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Jodpropionsäure. Acrylsäure.

## d. Vierwerthige (zwei- und vierwerthige) Radicale.

Die dreiwerthigen Alkoholradicale oder die davon abgeleiteten wasserstoffärmeren einwerthigen Radicale können durch Verlust von 1 At. H' in eine Reihe vierwerthiger Radicale von der Formel $C_nH_{2n-2}$ übergehen. Die Glieder dieser Reihe, welche man nach dem beststudirten Glied die Acetylenreihe nennt, sind folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acetylen | $C_2H_2$ | Oenanthyliden | $C_7H_{12}$ |
| Allylen | $C_3H_4$ | Capryliden | $C_8H_{14}$ |
| Crotonylen | $C_4H_6$ | Decenylen | $C_{10}H_{18}$ |
| Valerylen | $C_5H_8$ | Benylen | $C_{15}H_{28}$ |
| Hexoylen | $C_6H_{10}$ | Cetenylen | $C_{16}H_{30}$ |

Die ersten zwei sind Gase, die übrigen flüchtige Flüssigkeiten. Man kennt sie im freien Zustande und in manchen Verbindungen, aber ihre Alkohole sind nicht bekannt,

Behandelt man diese Kohlenwasserstoffe mit Br, so nehmen sie zuerst 2 Atome Br auf und verwandeln sich in Dibromide, welche sich nochmals mit 2 Atomen Br verbinden können und so in Tetrabromide übergehen, z. B.:

$$C_5H_8 + 2\,Br = B_5H_8Br_2$$

Valerylen. Valerylendibromid.

$$C_5H_8Br_2 + 2Br = C_5H_8Br_4$$

Valerylenbibromid. Valerylentetrabromid.

Es ist anzunehmen, dass bei der Einwirkung des Br auf diese Radicale eine moleculare Umlagerung der Elemente in der Weise stattfindet, dass die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome sich theilweise von einander loslösen und an die so verwendbar werdenden Kohlenstoffverwandtschaften das sich addirende Haloid tritt.

Die vierwerthigen Radicale lassen sich leicht aus den Bromiden und Jodiden der zweiwerthigen Radicale erhalten, indem man dieselben mit einer kochenden concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol erhitzt:

$$C_2H_4Br_2 + 2\,KHO = 2\,KBr + 2\,H_2O + C_2H_2$$

Aethylenbibromid. Acetylen.

## e. Sechswerthige Radicale.

Von sechswerthigen Radicalen kennt man nur das sechswerthige Alkoholradical Mannyl: $C_6H_8$, dessen Alkohol der Mannit,

$\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_8$, durch Oxydation in Mannitsäure: $\left.\begin{matrix}H\\C_6H_6(HO)'_5O\end{matrix}\right\}O$ und Zuckersäure: $\left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_4(HO)'_4O_2\end{matrix}\right\}O_2$, übergeführt werden kann.

## B. Verbindungen der Alkohol- und Alkoholsäureradicale.

Wir werden bei der Beschreibung der Verbindungen der Radicale dieselben nach dem Kohlenstoffgehalt ordnen und alle Verbindungen der ein- oder mehrwerthigen Radicale, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, zusammenstellen. weil dadurch die Uebersicht über den wichtigen genetischen Zusammenhang, in welchem dieselben zu einander stehen, wesentlich erleichtert wird.

### a. Verbindungen mit einatomigen Kohlenstoffradicalen.

**Methylwasserstoff oder Sumpfgas**: $CH_4$ oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$, ist schon in der unorganischen Chemie, S. 184, besprochen worden.

**Methlyalkohol**: $CH_4O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $CH_3.OH$, bildet sich, bei der trockenen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt. Man erhält denselben, wie schon Seite 479 erwähnt wurde, als Nebenprodukt bei Gewinnung der Essigsäure aus dem wässrigen Destillationsprodukte des Holzes, indem man dasselbe mit Kalk neutralisirt und destillirt. Das Destillat, der käufliche Holzgeist, wird mit geschmolzenem Calciumchlorid im Wasserbade eingedampft, wobei alle anderen Verunreinigungen entweichen und der Methylalkohol mit Calciumchlorid verbunden, in der Retorte zurückbleibt. Man setzt Wasser zu, destillirt abermals und rectificirt den so gewonnenen wasserhaltigen Alkohol über gebranntem Kalk.

Der Methylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, die ähnlich dem gewöhnlichen Alkohol riecht, das V.-G. 0,807 hat, bei 65° siedet, in keiner Kälte fest wird und mit wenig leuchtender Flamme brennt. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sich der Methylalkohol in allen Verhältnissen, löst gleich dem Alkohol Harz, flüchtige Oele und viele andere Körper und kann statt dessen als Brennmaterial und Lösungsmittel verwendet werden. Mit Calciumchlorid bildet er eine Verbindung: $CaCl_2 . 4CH_4O$, welche selbst bei 100° noch nicht zerlegt wird. Unter der Einwirkung oxydirender Agentien geht er in Ameisensäure über.

**Methyläther oder Methyloxyd**: $C_2H_6O$ oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, wird in ganz analoger Weise erhalten wie der Aethyläther, nämlich durch Destillation von Methylalkohol mit Schwefelsäure. Er ist ein farb-

loses, ätherartig riechendes Gas, welches sich bei —21° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

**Methylchlorid**: $CH_3Cl$ oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}$, ist das Hauptprodukt der Einwirkung gleicher Raumtheile von Sumpfgas und Cl. Gewöhnlich stellt man es durch Erhitzen eines Gemisches von Holzgeist, Schwefelsäure und Kochsalz dar. Das Methylchlorid ist ein farbloses, ätherartig riechendes Gas, welches sich bei — 20° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Es brennt mit grüngesäumter Flamme.

Methylbromid und Methyljodid sind farblose Flüssigkeiten, die man in ganz analoger Weise erhält wie die entsprechenden Aethylverbindungen.

**Chloroform**: $CHCl_3$. Diese Verbindung kann als Substitutionsprodukt des Methylchlorids, als Dichlormethylchlorid: $\left.\begin{matrix}CHCl_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ oder als Chlorid des dreiwerthigen Radicals Methenyl CH, als Methenylchlorid: $\left.\begin{matrix}CH\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ betrachtet werden. Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Cl auf Sumpfgas oder Methylchlorid, bei der Destillation des Alkohols, Holzgeistes, essigsaurer Salze mit Chlorkalk, sowie beim Kochen von Chloral mit Kaliumlauge (vgl. S. 484). Gewöhnlich stellt man es durch Destillation von 4 Th. Alkohol, 3 Th. Wasser und 1 Th. Chlorkalk dar. Das Destillat wird mit Wasser, dem etwas Sodalösung zugesetzt ist, geschüttelt und über Schwefelsäure destillirt. Das Chloroform ist eine farblose, bewegliche, eigenthümlich süsslich ätherisch riechende Flüssigkeit, welche das V. G. 1,48 hat und bei 61° siedet. Es löst sich sehr wenig in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether und ist nur schwer entzündlich. Sein Dampf, eingeathmet, wirkt anästhetisch, d. h. erzeugt eine vorübergehende Gefühl- und Bewusstlosigkeit, weshalb es häufig bei schmerzhaften Operationen gebraucht wird. Auch äusserlich applicirt wirkt es schmerzstillend und wird deshalb in der Medicin als schmerzstillendes Mittel angewandt. Es dient auch als Lösungsmittel für J, S, P, Fette und Harze in den Laboratorien.

**Methylcyanid.** Das Methylcyanid (Acetonitril): $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.$ oder $(C_2H_3)'''N$, wird neben dem isomeren Isomethylcyanid aus Methylverbindungen auf analoge Art erhalten, wie das Aethylcyanid aus Aethylverbindungen. Es siedet bei 77°, riecht stark ätherisch und wird von Säuren nicht angegriffen. Mit Kaliumlauge erhitzt, verwandelt sich unter Ammoniakentwicklung in Essigsäure und mit H verbindet es sich zu Aethylamin.

Das Isomethylcyanid (Isoacetonitril): $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.$, siedet bei 55° und besitzt einen äusserst unangenehmen Geruch. Durch Säuren wird es in Methylamin und Ameisensäure zerlegt.

**Trimethylamin**: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$, findet sich in grosser Menge in der sogenannten Häringslake, es kommt ausserdem in einigen Pflanzen vor, so im Kraute von Chenopodium Vulvaria, den Blüthen von Crataegus oxyacantha, Pyrus communis etc. und bildet sich häufig beim Fäulnissprocess organischer Körper, so z. B. der Hefe. Es ist ein farbloses, nach Häringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas.

**Arsenidmethyl** oder **Kakodyl**: $As(CH_3)'_2$ verhält sich vollkommen wie ein Radical. Das freie Arsendimethyl: $\left.\begin{matrix}As(CH_3)'_2\\As(CH_3)'_2\end{matrix}\right\}$, bildet sich beim Erhitzen von Arsendimethylchlorid mit Zinn als eine bei 170° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet. Destillirt man Kaliumacetat mit Arsenigsäureanhydrid, so erhält man eine Flüssigkeit, Alkarsin genannt, welche hauptsächlich aus Arsendimethyloxyd besteht und etwas freies Arsendimethyl enthält, weshalb sie auch selbstentzündlich ist. Dieselbe besitzt wie alle hieher gehörigen flüchtigen Verbindungen einen durchdringenden, höchst unangenehmen Geruch und ist äusserst giftig; vermittelst dieser Reaction kann man die geringste Menge sowohl von Arsenigsäureanhydrid als auch von Essigsäure nachweisen. Bei langsamer Oxydation verwandelt sich das Alkarsin in Kakodylsäure: $\left.\begin{matrix}H\\As(CH_3)'_2\end{matrix}\right\}O$, welche grosse Krystalle bildet, geruchlos und nicht giftig ist.

**Methylaldehyd**: $CH_2O$ oder $\left.\begin{matrix}H\\CHO\end{matrix}\right\}$ erhält man, wenn man einen mit Methylalkoholdämpfen beladenen Luftstrom über eine glühende Platinspirale leitet. Es bildet ein farbloses Gas, welches einen stechenden, die Augen und Nasen stark reizenden Geruch besitzt. Durch Sauerstoffaufnahme geht er leicht in Ameisensäure über.

**Ameisensäure**: $C_2H_2O_2 = \left.\begin{matrix}H\\CHO\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}H\\CO.OH\end{matrix}\right.$, findet sich im freien Zustande und in Salzen in der Natur ziemlich verbreitet, wie z. B. in den Ameisen, den Brennnesseln, den Fichtennadeln u. s. w. Ausser bei der Oxydation von Methylalkohol entsteht sie auch bei der Oxydation vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkmehl u. s. w. Synthetisch erhält man sie bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumhydroxyd. Früher stellte man die Ameisensäure durch Destillation von Waldameisen mit Wasser dar, jetzt besser durch Destillation eines Gemenges von 30 Th. Zucker, 10 Th. saurem Kaliumchromat, 3 Th. Schwefelsäure und 16 Th. Wasser. In reichlicher Menge erhält man sie auch, wenn man gleiche Theile Oxalsäure und Glycerin mit ½ Th. Wasser bei höchstens 90° längere Zeit destillirt und einen Liebig'schen Kühler so anbringt, dass das Destillat in den Kolben zurückfliesst. Dann setzt man Wasser zu und destillirt wie gewöhnlich. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure.

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} = CO_2 + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

Um aus der verdünnten Säure, welche man auf die eine oder andere Art erhält, die reine, concentrirte Säure darzustellen,

sättigt man dieselbe mit Bleioxyd und erhält beim Eindampfen Bleiformat, welches man in einer Retorte unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die Ameisensäure übergeht.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend und nach Ameisen riechende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallinisch erstarrt, bei 99° siedet und ein V.-G. von 1,25 besitzt. Auf der Haut erzeugt sie Blasen. Mit Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser. Durch oxydirende Substanzen wird sie in Kohlensäureanhydrid und Wasser verwandelt. Silbernitrat wird durch dieselbe zu Metall reducirt.

Das Anhydrid der Ameisensäure ist nicht bekannt.

Die Formate oder ameisensauren Salze erhält man durch Auflösen der Metalloxyde in der Säure oder durch doppelte Zersetzung. Sie sind alle in Wasser löslich, die Alkaliformate zerfliesslich. Gegen Schwefelsäure und Silbernitrat verhalten sie sich wie die freie Säure. Mit Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, entwickeln sie Aethylformat, erkennbar an seinem lieblichen Geruch.

**Ammoniumformat**: $(NH_4)'CHO_2$; ist krystallisirbar; die Krystalle zerfallen beim raschen Erhitzen in Blausäure und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\CHO\end{matrix}\right\}O = 2H_2O + \left.\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\right\}.$$

Umgekehrt verwandelt sich die Blausänre unter Aufnahme von Wasser leicht in Ameisensäure. Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure, Formonitril $(CH)'''N$, d. h. sie steht zu derselben genau in derselben Beziehung wie das Acetonitril zur Essigsäure.

**Aethylformat oder Ameisensäure-Aethyläther**: $(C_2H_5)'CHO_2$, wird durch Destillation von Natriumformat, Alkohol und Schwefelsäure als eine bei 54° siedende, angenehm nach Rum oder Arrak riechende Flüssigkeit erhalten. Es wird zur Bereitung von Fruchtessenzen, künstlichem Rum und Arrak verwendet.

**Formamid**: $\left.\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen von Aethylformat mit trocknem Ammoniakgas:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CHO\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194° siedet und dabei theilweise in Kohlenoxyd und Ammoniak zerfällt.

### b) Verbindungen mit zweiatomigen Kohlenstoffradicalen.

Aethyl- und Acetylverbindungen sind bereits S. 463 bis 484 ausführlich beschrieben worden.

**Aethylenglycol** oder **Aethylglycol:** $C_2H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_2.OH\\CH_2.OH.\end{matrix}\right.$ Um diesen Alkohol darzustellen, behandelt man Aethylendiacetat mit Kaliumhydroxyd bei 180° und destillirt dann in höherer Temperatur, wo der Aethylenalkohol übergeht und Kaliumacetat im Rückstand bleibt:

$$\underset{\text{Aethylendiacetat.}}{C_2H_4(C_2H_3O_2)'_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{2KOH} = \underset{\text{Kaliumacetat.}}{2K(C_2H_3O_1)'} + \underset{\text{Aethylenalkohol.}}{C_2H_4(OH)'_2}$$

Das Aethylenglycol bildet eine farblose, etwas dickliche, süssschmeckende Flüssigkeit, die das Vol.-Gew. 1,125 hat, bei 197,5° siedet und sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Durch oxydirende Agentien wird das Aethylenglycol in Glycolsäure und dann in Oxalsäure übergeführt.

Zusammengesetzte Aether des Aethylenglycols. Das Aethylenglycol bildet mit Säuren den normalen und basischen Salzen entsprechende zusammengesetzte Aether, deren allgemeine Formeln

$$\underset{\text{normale Salze}}{C_2H_4\left\{\begin{matrix}A'\\A'\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{basische Salze}}{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\A'\end{matrix}\right.}$$

geschrieben werden, wo A' ein beliebiges einwerthiges Säureradical (Säurerest) bezeichnet.

Bei der Einwirkung von Haloidsäuren auf mehrwerthige Alkohole entstehen den basischen Chloriden, Bromiden u. s. w. entsprechende Verbindungen, welche häufig Hydrine genannt werden. Das Aethylenoxychlorid oder Aethylenchlorhydrin entsteht beim Erhitzen des Aethylenglycols mit Salzsäure:

$$\underset{\text{Aethylenglycol.}}{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Salzsäure.}}{HCl} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Aethylenoxychlorid.}}{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Erhitzt man das Aethylenoxychlorid mit Phosphorpentachlorid, so entsteht Aethylendichlorid:

$$\underset{\text{Aethylenoxychlorid.}}{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Phosphorpentachlorid.}}{POCl_5} = \underset{\text{Phosphoroxychlorid.}}{POCl_3} + \underset{\text{Salzsäure.}}{HCl} + \underset{\text{Aethylendichlorid.}}{C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Um die Acetate zu erhalten, wird das Bromid oder Jodid mit Silberacetat oder Kaliumacetat in verschlossenen Gefässen bei höherer Temperatur zerlegt. Bei Anwendung des Silbersalzes entsteht das normale oder Diacetat: $C_2H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2,\\C_2H_3O_2,\end{matrix}\right.$ bei Anwendung von Kaliumacetat das basische oder Monacetat: $C_2H_4\left\}\begin{matrix}OH\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right..$

**Aethylenoxyd** oder **Aethylenäther**: $C_2H_4O = (C_2H_4)''O$ oder $\begin{cases}CH_2 \\ CH_2\end{cases} > O$, wird durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Aethylenoxychlorid erhalten:

$$C_2H_4\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases} + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4O.$$

Aethylenoxychlorid. Kaliumhydroxyd. Kaliumchlorid. Wasser. Aethylenoxyd.

Das Aethylenoxyd ist eine farblose, schon bei 13,5° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt und sich damit bei längerem Erwärmen in Aethylenglycol verwandelt. Es ist stark basisch und verbindet sich nicht nur direct mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern, sondern fällt auch aus den Lösungen verschiedener Metallsalze Hydroxyde, z. B.:

$$2C_2H_4O + CuCl_2 + 2H_2O = Cu(OH)'_2 + 2C_2H_4\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases}$$

Aethylenoxyd. Kupferchlorid. Wasser. Kupferhydroxyd. Aethylenoxychorid.

Erhitzt man Aethylenoxyd mit Aethylenglycol, so vereinigen sich beide Substanzen zu Verbindungen, welche den Namen Polyäthylenglycole erhalten haben:

$$C_2H_4O + C_2H_4\begin{cases}OH \\ OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4 < \begin{matrix}OH \\ O\end{matrix} \\ C_2H_4 < OH\end{matrix} \quad \text{Diäthylenglycol,}$$

$$C_2H_4O + \begin{matrix}C_2H_4 < \begin{matrix}OH \\ O\end{matrix} \\ C_2H_4 < OH\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_4 < \begin{matrix}OH \\ O\end{matrix} \\ C_2H_4 < \begin{matrix} \\ O\end{matrix} \\ C_2H_4 < OH\end{matrix} \quad \text{Triäthylenglycol u. s. w.}$$

Das Aethylenoxyd ist isomer mit Acetaldehyd, und wie dieser geht es durch H im Entstehungszustande in Aethylalkohol über.

**Stickstoffverbindungen des Aethylens.** Das Aethylen ersetzt 2 At. H in zwei Molecülen Ammoniak oder den Aminen der Alkoholradicale und erzeugt so primäre, secundäre und tertiäre Diamine und Ammoniumverbindungen, ganz entsprechend wie das Aethyl, z. B.:

$$\begin{matrix}C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\Big\} N_2 \qquad \begin{matrix}C_2H_4 \\ (C_2H_5)'_2 \\ H_2\end{matrix}\Big\} N_2 \qquad \begin{matrix}C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2\end{matrix}\Big\} N_2 \qquad \begin{matrix}C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4\end{matrix}\Big\} N_2$$

Athylendiamin. Diäthyläthylendiamin. Diäthylendiamin. Triäthylendiamin.

Die Athylendiamine sind flüchtige Basen, die man durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylendibromid erhält.

**Glycolsäure**: $C_2H_4O_3 = \begin{matrix}H \\ C_2H_2(HO)'O\end{matrix}\Big\}O$ oder $\begin{cases}CH_2.OH \\ CO.OH\end{cases}$ findet sich im Safte der unreifen Weintrauben. Sie bildet sich auf mehr-

fache Weise, so vor Allem bei der Oxydation des Aethylenglycols, sowie Aethylalkohols mit Salpetersäure und beim anhaltenden Kochen einer Lösung eines monochloressigsauren Salzes:

$$K(C_2H_2ClO_2)' + H_2O = KCl + C_2H_2(OH)'O.OH$$

Kaliummonochloracetat. Wasser. Kaliumchlorid. Glycolsäure.

Die Glycolsäure bildet eine krystallinische, zerfliessliche Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Die Glycolate oder glycolsauren Salze sind alle krystallisirbar und in Wasser leicht löslich.

**Glycolaminsäure** oder **Glycocoll** (Leimzucker): $C_2H_5NO_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_2H_2(H_2N)'O\end{matrix}\right\}O$ oder $\begin{cases}CH_2.NH_2\\CO.OH\end{cases}$, entsteht bei mannigfachen Zersetzungsvorgängen thierischer Substanzen, so bei der Zersetzung des Leims durch Schwefelsäure und durch Alkalien; dieselbe Verbindung erhält man aber auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:

$$K(C_2H_2ClO_2)' + 2NH_3 = NH_4Cl + C_2H_2(NH_2)'O.OH$$

Monochloressigsaure. Glycolaminsäure.

Das Glycocoll bildet farblose, süss schmeckende, durchsichtige, in Wasser lösliche Krystalle. Es ist eine schwache Säure, verbindet sich aber auch als Aminbase mit Säuren, und es findet sich in solchen Verbindungen in der Galle und im Harn der Pflanzenfresser.

**Oxalsäure**: $C_2H_2O_4 = \left.\begin{matrix}H_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\begin{cases}CO.OH.\\CO.OH\end{cases}$ Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche (in Oxalis-, Rumex-, Rheumarten etc.) sehr verbreitet und kommt gewöhnlich als Kalium- oder Calciumsalz darin vor. Auch im Thierreich findet sie sich, wie z. B. im Harne, im Schweisse, in manchen Harnsteinen u. s. w. Synthetisch erhält man sie bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Natrium, das zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:

$$2CO_2 + 2Na = Na_2C_2O_4.$$

Sie bildet sich ferner bei der Oxydation vieler organischer Körper. Rein erhält man die Oxalsäure am besten durch Erhitzen von Rohrzucker mit Salpetersäure. Fabrikmässig wird sie gewonnen, indem man Sägespähne mit einem Gemenge von Kalium- und Natriumhydroxyd auf eisernen Platten erhitzt, das durch Auslaugen erhaltene Natriumoxalat sodann in das unlösliche Calciumoxalat verwandelt und dieses mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom gebildeten Gyps abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim Eindampfen die Säure in grossen wasserhaltigen monoklinen Prismen: $C_2H_2O_4 \cdot 2aq.$, die sich in Wasser ($\frac{10}{100}$ bei 20°, $\frac{120}{100}$ bei 90°) und Alkohol lösen. Bei 100° schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, gibt dieses ab und zerfällt zu einem weissen Pulver. Wird sie stärker erhitzt, so sublimirt sie zum Theil,

während ein anderer Theil in Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt. Mit Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich in Wasser und gleiche Raumtheile Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd (vergl. S. 190). — Die Oxalsäure wird in der Kattundruckerei angewandt.

Oxalate oder oxalsaure Salze. Die Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen:

$$M'_2C_2O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}M'_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}M'\\H\end{matrix}\right\}C_2O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}M'H\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

normale Salze. saure Salze.

Die Oxalate lassen sich theils direct, theils auch durch Wechselzersetzung hervorbringen, da sie mit Ausnahme der Salze der Alkalimetalle, in Wasser meist unlöslich sind. Die Oxalsäure und alle löslichen Salze derselben sind giftig. Die Oxalsäure und ihre Salze werden theils durch ihre Zerlegung in Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd beim Erwärmen mit Schwefelsäure, theils dadurch nachgewiesen, dass sie mit Calciumsalzen einen weissen, in Salz- und Salpetersäure löslichen, in Essigsäure und Ammoninmsalzen unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat geben, der beim Erhitzen sich ohne Schwärzung in Calciumcarbonat verwandelt.

**Kaliumoxalat.** a. Normales: $K_2C_2O_4$ . aq., erhält man durch Sättigung der Säure oder des sauren Salzes mit Kaliumcarbonat und Eindampfen der Lösung. Es bildet leicht lösliche monokline Prismen.

b. Saures: $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ . aq., auch Kleesalz, Sauerkleesalz genannt, findet sich im Safte von Sauerklee und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es ist im Wasser weniger leicht löslich als das vorige und wird benützt, um Obst- und Rostflecken aus Papier, Leinwand u. dergl. auszubringen.

**Ammoniumoxalat.** a. Normales: $(NH_4)'_2C_2O_4$, krystallisirt aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung der Oxalsäure in rhombischen, im Wasser leicht löslichen Prismen und wird zur Nachweisung der Calciumverbindungen gebraucht.

b. Saures: $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}C_2O_4$ . aq., wird gefällt, wenn man zu einer Lösung des normalen Salzes Oxalsäure hinzusetzt. Es ist also weniger löslich wie das normale Salz.

**Amide der Oxalsäure.** Erhitzt man das normale Ammoniumoxalat, so verliert es zwei Molecüle Wasser und verwandelt sich in Oxamid:

$$(NH_4)'_2C_2O \;-\; 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Das Oxamid bildet ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid verliert es wieder zwei Molecüle Wasser und es entsteht Cyangas, welches durch Aufnahme von 2 Molecülen Wasser wieder leicht in Oxalsäure übergeht, indem die Cyangruppe nach der schon erwähnten allgemeinen Reaction sich in die Carboxylgruppe verwandelt:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 - 2H_2O - \left\{\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right.$$

Oxamid. Cyan.

$$\left\{\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right. + 4H_2O = \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2NH_3$$

Cyan. Oxalsäure.

Das saure Ammoniumoxalat gibt beim Erhitzen ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in die monohydrische Oxaminsäure:

$$\left.\begin{matrix} (NH_4)' \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_4 - H_2O = C_2(NH_2)'O_2 . OH$$

Saures Ammoniumoxalat. Oxaminsäure.

**Acetylen**: $C_2H_2$. Dieser Körper ist die einzige Verbindung von C und H, welche durch directe Vereinigung der beiden Elemente sich bildet (vgl. S. 182). Acetylen tritt immer auf, wenn kohlen- und wasserstoffhaltige Körper unvollständig verbrennen. Es bildet sich ferner, wenn zahlreiche organische Verbindungen, wie Aether, Alkohol, Aldehyd, Chloroform, Aethylen und höher zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden. Im Leuchtgas sind stets geringe Mengen von Acetylen enthalten.

Das Acetylen ist ein farbloses, widrig riechendes Gas, welches in Wasser ziemlich löslich ist und entzündet mit starkleuchtender und russender Flamme verbrennt. Mit Metallen bildet es Verbindungen von eigenthümlicher Zusammensetzung. Leitet man Acetylen durch eine Lösung von Cuprochlorid in Ammoniak, so bildet sich ein rother Niederschlag von Cuproacetyloxyd: $(C_2H\text{Cu}'')'_2O$; in einer Lösung von Cuprochlorid in Kaliumchloridlösung entsteht ein ähnlicher Niederschlag, welcher aus Cuproacetylchlorid: $C_2H\text{Cu}''Cl$, besteht. Beim Erhitzen oder Daraufschlagen mit dem Hammer explodiren die Körper. Aehnliche Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und der mehrerer anderer Metalle.

### c. Verbindungen mit dreiatomigen Kohlenstoffradicalen.

**Propylwasserstoff**: $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$, erhält man, wenn man Isopropyljodid (siehe unten) mit Zink und Salzsäure zusammenbringt. Es bildet ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas.

**Propylalkohol**: $C_3H_8O = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2.OH,\end{matrix}\right.$ bildet sich bei der Gährung von Weintrestern und kann aus der bei der Destillation des Alkohols zuletzt übergehenden Flüssigkeit, welche unter dem Namen Fuselöl bekannt ist, durch fractionirte Destillation erhalten werden. Er stellt eine angenehm nach Früchten riechende, bei 96° siedende Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser und mit demselben in allen Verhältnissen mischbar ist. Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien liefert er Propylaldehyd und

**Propionsäure**: $C_3H_6O_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CO.OH\end{matrix}\right.$. Diese Säure findet sich neben Essigsäure und anderen fetten Säuren im rohen Holzessig. Gewöhnlich stellt man sie durch Erhitzen von Propionitril mit Kaliumlauge dar (s. S. 471). Sie ist der Essigsäure sehr ähnlich, ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit Salzlösungen, wesshalb sie durch Calciumchlorid aus ihren Lösungen als eine auf der Flüssigkeit schwimmende ölige Schicht wieder abgeschieden wird.

Die Propionate oder propionsauren Salze stellt man durch Auflösen der Metalloxyde in der Säure dar. Sie sind krystallisirbar und in Wasser lölich; im trockenen Zustande fühlen sie sich fettig an und werden nur langsam von Wasser benetzt; sie schwimmen daher, ehe sie sich lösen, mit rotirender Bewegung darauf herum. Characteristisch ist das Bleipropionat: $Pb(C_3H_5O_2)_2$, welches nicht krystallisirbar ist, sondern beim Verdunsten seiner Lösung als gummiartige Masse zurückbleibt.

**Isomerien der Propylverbindungen.** Destillirt man Aceton mit Natriumamalgam und Wasser, so erhält man eine alkoholartige Substanz, welche vollkommen die Zusammensetzung des Propylalkohols hat, aber die Constitution $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH.OH\\CH_3\end{matrix}\right.$ besitzt. Man nennt diesen Alkohol Isopropylalkohol. Er ist eine farblose, geistig riechende, bei 84° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt. Er liefert zusammengesetzte Aetherarten, Aethersäuren, Amine u. s. w., unterscheidet sich aber vom isomeren Propylalkohol und überhaupt allen normalen (primären) einwerthigen Alkoholon dadurch, dass er bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien keine eigenthümliche Säure und auch kein eigenthümliches Aldehyd, sondern Aceton liefert. Alkohole der letzteren Art nennt man secundäre Alkohole.

Um die Verschiedenheit des Verhaltens der primären und der secundären Alkohole zu erklären, nimmt man an, dass bei den

primären Alkoholen die Hydroxylgruppe OH mit einem am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome, bei den secundären mit einem in der Mitte der Kette liegenden Kohlenstoffatome verbunden ist und dass alle Veränderungen an dem mit dem Hydroxyl in Verbindung stehenden Kohlenstoffatome vor sich gehen. Da der Uebergang in die Säure in der Substitution von 2 At. H durch 1 At. O besteht, so ist klar, dass bei den secundären Alkoholen, welche an dem fraglichen Kohlenstoffatome nur 1 At. H gebunden enthalten, eine derartige Vertretung nicht möglich ist. Nachstehende Gleichungen des Uebergangs des Isopropylalkohols in Aceton und jenen des Propylalkohols in Propylaldehyd und Propionsäure geben zu dem Gesagten die Erläuterung:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C\left\{\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right. \\ CH_3 \end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right. + H_2O$$

Isopropylalkohol. Aceton.

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + H_2O$$

Propylalkohol. Propylaldehyd.

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Propylaldehyd. Propionsäure.

Ausser durch Behandlung der Ketone mit Natriumamalgam kann man die secundären Alkohole durch Reduction mehrwerthiger Alkohole, sowie durch Einwirkung von Haloidsäuren auf die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe erhalten, wobei secundäre Chloride u. s. w. gebildet werden. Das Isopropyljodid erhält man durch Erhitzen von Isopropylalkohol oder von Glycerin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure als eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 90° siedet:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 4J$$

Glycerin. Isopropyljodid.

**Propylenglycol** oder **Propylenalkohol**: $C_3H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2$ oder $C_3H_6\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$, erhält man in ganz ähnlicher Weise wie das Aethylenglycol, durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Propylenacetat. Es bildet eine farblose, ölige, süsslich schmeckende Flüssigkeit, die bei 188° siedet und sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt.

**Milchsäure:** $C_3H_6O_3 = \left.\begin{matrix}H\\C_3H_4(HO)'O\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, findet sich, wie schon der Name andeutet, in der sauren Milch. Sie entsteht dort aus dem Milchzucker: $C_6H_{12}O_6$, der in Folge einer eigenthümlichen Gährung in 2 Molecüle Milchsäure zerfällt. Sie bildet sich bei Anwesenheit eines entsprechenden Gährungsmittels aber auch aus den anderen Zuckerarten und man findet sie daher häufig in gegohrenen Flüssigkeiten, wie Wein, sowie in gesäuerten Pflanzenstoffen, wie Kraut, Gurken u. s. w. Am besten stellt man sie dar, indem man Zuckerlösung mit Zinkoxyd und faulem Käse versetzt, 8 bis 10 Tage einer Temperatur von 40° bis 50° aussetzt. Es bilden sich hierbei reichlich Krystalle von Zinklactat, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, dann in Wasser wieder gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, wobei das Zink vollständig als Zinksulfid abgeschieden wird.

Die Milchsäure ist eine farblose, syrupdicke, stark saure Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in eine feste, gelbe, bitter schmeckende, in Wasser unlösliche Masse, welche man als Milchsäureanhydrid bezeichnet hat. Aus dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen auf 210° durch Austritt von Wasser Lactid: $C_3H_4O_2$, das eigentliche Anhydrid der Milchsäure.

Die Lactate oder milchsauren Salze sind im Wasser löslich und meistens krysallisirbar.

**Lactaminsäure** oder **Alanin**: $C_3H_7NO_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_3H_4(H_2N)'O\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}C_2H_4.NH_2\\CO.OH\end{matrix}\right.$, entsteht aus Chlorpropionsäure durch Einwirkung von Ammoniak und wenn Aldehydammoniak mit Cyanwasserstoffsäure gekocht wird:

$$\underset{\text{Acetaldehyd.}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{HCN} + \underset{\text{Wasser.}}{E_2O} = \underset{\text{Lactaminsäure.}}{C_3H_4(H_2N)'O.OH}$$

Das Alanin ist ein fester, im Wasser leicht löslicher, krystallisirbarer, dem Glycocoll sehr ähnlicher Körper. Durch salpetrige Säure verwandelt es sich in Milchsäure:

$$\left.\begin{matrix}H\\C_3H_4(H_2N)'O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\NO\end{matrix}\right\}O = H_2O + 2N + \left.\begin{matrix}H\\C_3H_4(HO)'O\end{matrix}\right\}O.$$

**Para**- oder **Fleischmilchsäure**: $\left\{\begin{matrix}CH_2.OH\\CH_2\\CO.OH.\end{matrix}\right.$ Diese der Milchsäure isomere und ihr in vielen Beziehungen sehr ähnliche Säure findet sich im Muskelfleisch. Beide Milchsäuren unterscheiden sich durch die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze. Die Fleischmilchsäure wird aus dem wässrigen Auszug von zerhacktem Muskelfleisch nach Entfernung des Eiweisses gewonnen.

**Malonsäure:** $C_3H_4O_4 = \left.\begin{matrix}H\\C_3H_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CH_2\\CO.OH\end{matrix}\right.$ bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch Kaliumdichromat neben anderen Produkten. Sie ist krystallisirbar, schmilzt bei 132° und löst sich in Wasser auf.

**Glycerin, Propenylalkohol** oder **Oelsüss:** $C_3H_8O_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_2.OH\\CH.OH\\CH_2.OH,\end{matrix}\right.$ findet sich als solches selten (in altem Palmöl), aber die zusammengesetzten Aether desselben mit den Fettsäure- und Oelsäureradicalen sind die Hauptbestandtheile der natürlichen pflanzlichen und thierischen Fette und Oele. In kleiner Menge bildet sich das Glycerin bei der geistigen Gährung des Zuckers und findet sich daher auch im Wein. Das Glycerin wird als Nebenprodukt bei der Verseifung der Fette (s. unten) gewonnen und in sehr reinem Zustande in den Handel gebracht, so dass man nur nöthig hat, eine bessere Sorte des käuflichen Glycerins im Wasserbade anhaltend zu erwärmen, dann im Oelbade kurze Zeit auf 140° C. zu erhitzen und so das anhängende Wasser wegzuschaffen, um reines Glycerin zu erhalten.

Das Glycerin ist eine farb- und geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit, welche selbst bei starkem Erkalten flüssig bleibt. Es besitzt einen deutlich süssen Geschmack, ein V.-G. von 1,27, zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol, ist aber in Aether unlöslich. Viele Substanzen werden von Glycerin gelöst: Jod, Alkalien und alkalische Erden, Natriumchlorid, Bleioxyd, Kupfervitriol. Mit Wasser erhitzt verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, für sich erhitzt, destillirt es bei etwa 290° zum Theil unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Im käuflichen Glycerin finden sich manchmal Zucker, Salpetersäure, flüchtige fette Säuren und Alkalien. Ein zuckerhaltendes Glycerin färbt sich beim Kochen mit Kaliumlauge braun. Salpetersäure entdeckt man mittelst Ferrosulfat und Schwefelsäure; die flüchtigen Säuren erkennt man am Geruche, wenn man das Glycerin mit Salzsäure versetzt; die Alkalien findet man beim Einäschern des Glycerins.

Das Glycerin findet sehr ausgedehnte Anwendung; man benutzt es als äusserliches Heilmittel bei Haut- und Ohrenkrankheiten, als Zusatz zu Pomaden, Seifen und Salben, zum Aufnehmen von Blüthengerüchen statt fettem Oele, als Conservationsmittel für pflanzliche und thierische Stoffe, als Schmiermittel bei Maschinen und Uhren, zum Versüssen der Liqueure und als Zusatz zu Fruchtessenzen, als Zusatz zum Modellirthon, um das rasche Austrocknen zu verhindern, zur Füllung der Gasuhren und zu manchen anderen Zwecken.

**Zusammengesetzte Aether des Glycerins.** Das Glycerin bildet mit den Säuren drei Reihen zusammengesetzter Aether. Man nennt dieselben Glyceride und unterscheidet:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\A'\end{cases} \qquad C_3H_5\begin{cases}OH\\A'\\A'\end{cases} \qquad C_3H_5\begin{cases}A'\\A'\\A'\end{cases}$$

Monoglycerid Diglycerid Triglycerid,

wo A' ein beliebiges einwerthiges Säureradical (Säurerest) bezeichnet. Man bezeichnet solche Salze auch dadurch, dass man die Anfangssilben des lateinischen Namens der Säuren mit der Endsilbe in combinirt. So heissen z. B. die Verbindungen des Glycerins mit Essigsäure:

$$C_3H_5\begin{cases}(OH)'_2\\C_2H_3O_2\end{cases} \qquad C_3H_5\begin{cases}OH\\(C_2H_3O_2)'_2\end{cases} \qquad C_3H_5(C_2H_3O_2)'_3$$

Monacetin. Diacetin. Triacetin.

Die meisten Glyceride kann man durch passendes Erwärmen der Säuren mit Glycerin, ferner durch Einwirkung der Salzsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung des entsprechenden Aethyläthers durch Glycerin erhalten, in welch' letzterem Fall sich Aethylalkohol bildet. Die Glyceride sind entweder neutrale, ölartige Flüssigkeiten, Oele, meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

**Propenylchloride.** Das Glycerin bildet drei Chloride, welche Chlorhydrine genannt werden:

$$C_3H_5\begin{cases}(OH)'_2\\Cl\end{cases} \qquad C_3\begin{cases}H_5\begin{matrix}OH\\Cl_2\end{matrix}\end{cases} \qquad C_3H_5Cl_3$$

Monochlorhydrin. Dichlorhydrin. Trichlorhydrin oder Propenylchlorid.

Mono- und Dichlorhydrin erhält man durch Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure. Aus dem Dichlorhydrin lässt sich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das Trichlorhydrin darstellen.

**Propenylnitrat oder Trinitrin:** $C_3H_5(NO_3)'_3$, bildet sich bei Einwirkung eines kalten Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin. Setzt man hierauf Wasser zu, so scheidet sich das Trinitrin als eine ölartige Flüssigkeit ab, die geruchlos ist, sich leicht in Aether, wenig in Wasser löst, scharf aromatisch schmeckt, sehr giftig wirkt und beim Erhitzen und durch Schlag heftig explodirt.

Das Trinitrin wird im Grossen dargestellt und unter dem Namen Nitroglycerin oder Nobel's Sprengöl zu Sprengarbeiten benutzt; seine Anwendung verlangt jedoch Vorsicht. Neuerdings tränkt man Infusorienerde mit Trinitrin und bringt dieses Gemenge (76 Proc. Trinitrin und 24 Proc. Infusorienerde), welches viel weniger der Gefahr einer Explosion durch Stoss oder Schlag ausgesetzt ist als das Nitroglycerin, unter dem Namen Dynamit in den Handel.

**Allylalkohol:** $C_3H_6O$ oder $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH\\ | \\ CH_2.OH,\end{matrix}$ erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und Oxalsäure auf 190°, wobei zuerst Monoformin entsteht, welches sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Allylalkohol zerlegt:

$$C_3H_5\left\{\begin{matrix}(OH)'_2\\CHO_2\end{matrix}\right. = H_2O + CO_2 + C_3H_5(OH)'$$

Es geht Allylalkohol mit verschiedenen anderen Substanzen gemengt über, von denen man ihn durch Rectificiren und Behandeln mit Aetzkali trennt.

Allylalkohol bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet und sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Schwefelsäure verbindet sich damit zu Allylschwefelsäure: $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumallylat: $C_3H_5.(ONa)'$, welches mit Aethyljodid den Allyläthyläther: $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, gibt.

**Allylsulfid:** $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$, ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, welches durch Destillation aus Knoblauch erhalten wird. Künstlich erhält man es durch Eintropfen von Allyljodid in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid und Ausfällen mit Wasser. Das Allylsulfid riecht intensiv nach Knoblauch und siedet bei 140°.

**Allylsenföl:** $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'\\(CS)''\end{matrix}\right\}N$, bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Senföles, das durch Digeriren und Destilliren von gemahlenem schwarzem Senf mit Wasser erhalten wird. Künstlich kann es durch Einwirkung von Allyljodid auf Silbersulfocyanat dargestellt werden. Es ist eine farblose, ausserordentlich scharf riechende und die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 148° siedet, sich nicht im Wasser, aber in Alkohol und Aether löst, und die auf der Haut Blasen zieht.

Das Senföl sowie der sogenannte Senfteig (mit warmem Wasser zu einem Brei angerührter gepulverter Senfsamen), der seine Wirkung der Entwickelung von Senföl verdankt, wird in der Medicin als blasenziehendes Mittel angewendet. Auch die als Speisewürze angewendeten Tafelsenfe verdanken ihre Eigenschaften zum Theil dem ätherischen Senföle.

**Allyljodid**: $C_3H_5J$, wird durch Einwirkung von Phosphorjodid auf Glycerin erhalten:

$$\underset{\text{Glycerin.}}{2C_3H_5(OH)'_3} + \underset{\text{Phosphorjodid.}}{P_2J_4} = \underset{\text{Allyljodid.}}{2C_3H_5J} + \underset{\text{Phosphorsäure.}}{2C_3PO_4} + 2J$$

Das Allyljodid ist eine farblose, schwere, senfartig riechende, in Wasser unlösliche, aber in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Silbersalzen lassen sich aus demselben leicht die verschiedenen Säureäther darstellen. Aus diesen lässt sich dann auch der Allylalkohol abscheiden.

Wie man sieht, kann man aus Propenylverbindungen Allylverbindungen erzeugen. Umgekehrt können aber auch die Allylverbindungen in Propenylverbindungen verwandelt werden. Behandelt man z. B. Allyljodid mit Br, so verwandelt es sich unter Abscheidung von J in Propenylbromid:

$$\underset{\text{Allyljodid.}}{\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'\\ J\end{matrix}\right\}} + 3Br = J + \underset{\text{Propenylbromid.}}{\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''\\ Br_3\end{matrix}\right\}}$$

Das Propenylbromid erzeugt mit Silberacetat Silberbromid und Triacetin, welches letztere beim Behandeln mit Aetzkali wieder Glycerin liefert.

$$\underset{\text{Silberacetat.}}{3\left.\begin{matrix}Ag\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Propenylbromid.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Silberbromid.}}{3\left.\begin{matrix}Ag\\ Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Propenylacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ (C_2H_3O)'_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

$$\underset{\text{Propenylacetat.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ (C_2H_3O)'_3\end{matrix}\right\}O_3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{3\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Kaliumacetat.}}{3\left.\begin{matrix}H\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Glycerin.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3}$$

**Acrylaldehyd** oder **Acrolein**: $C_3H_4O = \left.\begin{matrix}H\\ C_3H_3O\end{matrix}\right\}$, entsteht aus dem Allylalkohol, wenn demselben durch oxydirende Körper 2 At. H entzogen werden. Dieselbe Verbindung entsteht durch Austritt von Wasser aus Glycerin bei der trockenen Destillation des letzteren, sowie bei Zersetzung der gewöhnlichen Fette (Glyceride) durch Wärme:

$$C_3H_8O_3 - 2H_2O = C_3H_4O.$$

Der widrige Geruch, der beim Anbrennen der Fette wahrnehmbar wird, rührt von Acrolein her.

Das Acrolein ist eine farblose, bei 52° siedende Flüssigkeit von heftigem zu Thränen reizenden Geruch, deren Dampf die Augen und die Schleimhäute der Nase sehr angreift. Durch oxydirende Körper verwandelt es sich rasch in

**Acrylsäure**: $C_3H_4O_2 = \left.\begin{matrix}H\\ C_3H_3O\end{matrix}\right\}O$. Dieselbe ist eine farblose Flüssigkeit mit der Essigsäure ähnlichem Geruche. Behandelt man

sie mit Natriumamalgam, so geht sie durch Aufnahme von 2 At. H in Propionsäure über.

## d. Verbindungen mit vieratomigen Kohlenstoff-Radicalen.

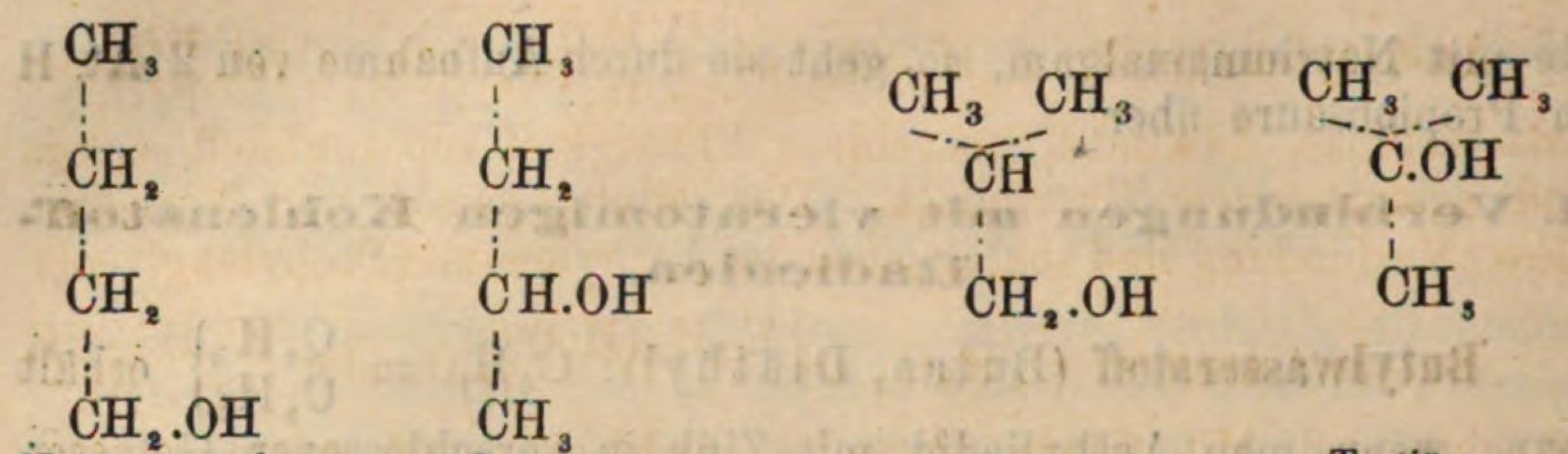
**Butylwasserstoff** (Butan, Diäthyl): $C_4H_{10} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ erhält man, wenn man Aethyljodid mit Zink in verschlossenen Gefässen auf 150° erhitzt. Er ist ein farbloses Gas, welches sich bei 0° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche das Vol.-G. 0,6 hat und die leichteste von allen bekannten Flüssigkeiten ist. Derselbe Kohlenwasserstoff findet sich in Auflösung im flüchtigsten Theil des amerikanischen Steinöles und dem Destillationsprodukte der Steinkohlen. Von Cl wird er im Lichte angegriffen und man erhält als erstes Substitutionsprodukt Butylchlorid: $C_4H_9Cl$, aus welchem man durch doppelte Zersetzung Butylalkohol und andere Butylverbindungen darstellen kann. Der vom Butylwasserstoff sich ableitende Butylalkohol ist noch wenig untersucht. Bei der Oxydation liefert er Butylaldehyd und

**Buttersäure**: $C_4H_8O_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CO.OH\end{matrix}\right.$. Diese Säure findet sich neben Capron-, Capryl- und Caprinsäure in der Butter und ist ausserdem im Johannisbrode und anderen Früchten, im Sauerkraute, im Schweisse und anderen thierischen Flüssigkeiten aufgefunden worden. Sie bildet sich reichlich bei der später zu erörternden Buttersäuregährung, die dann sich einleitet, wenn man eine heiss bereitete wässrige Lösung von Rohrzucker mit etwas Weinsäure, Milch und faulem Käse 5—6 Wochen durch in einer Temperatur von 30° stehen lässt. Die Buttersäure ist eine farblose, ölartige, nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit, welche bei 162° siedet, sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt, aber aus der wässrigen Lösung durch leicht lösliche Salze wieder abgeschieden wird.

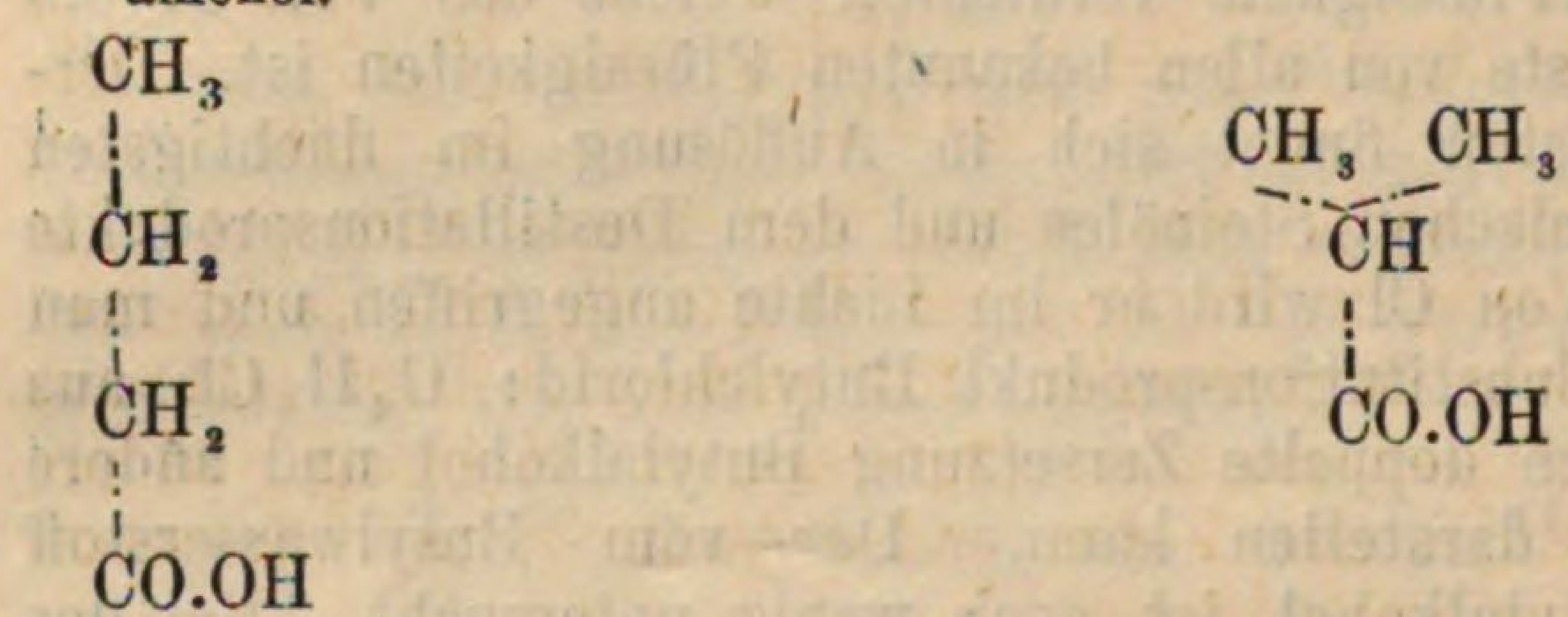
Die Butyrate oder buttersauren Salze sind krystallisirbar, in Wasser löslich, im trockenen Zustande geruchlos, im feuchten aber nach ranziger Butter riechend. Die Alkalisalze sind zerfliesslich.

**Aethylbutyrat** oder **Buttersäureäther**: $(C_2H_5)'C_4H_7O_2$, wird beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäure als eine angenehm nach Ananas riechende Flüssigkeit erhalten. Es dient zur Bereitung von Fruchtessenzen und künstlichem Rum.

**Isomerien der Butylverbindungen.** Man kennt mehrere Isomerien des Butylalkohols und der Buttersäure, deren Constitution aus nachstehenden aufgelösten Formeln ersichtlich ist:



Normaler oder primärer Butylalkohol. — Secundärer Butylalkohol. — Isobutylalkohol. — Tertiärer Isobutylalkohol.



Buttersäure. — Isobuttersäure.

Der Isobutylalkohol oder Gährungsbutylalkohol ist ein Bestandtheil des Fuselöls der gegohrenen Runkelrübenmelasse und lässt sich durch fractionirte Destillation aus demselben gewinnen. Er bildet eine farblose, fuselartig und zugleich aber weinartig riechende Flüssigkeit, welche bei 109° siedet. Bei der Oxydation liefert er die Isobuttersäure; dieselbe ist der gewöhnlichen Buttersäure sehr ähnlich, riecht aber weniger unangenehm und siedet bei 153°.

Der secundäre Butylalkohol wird durch Reduction des Erythrits (s. S. 520) erhalten.

Den tertiären Butylalkohol erhält man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid:

$$2\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases} + 2Zn\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = ZnO + ZnCl_2 + 2C\begin{cases}(CH_3)'_3\\OH\end{cases}$$

Acetylchlorid. — Zinkmethyl. — Wasser. — Zinkoxyd. — Zinkchlorid. — Tertiärer Butylalkohol.

In dem tertiären Butylalkohol ist die Hydroxylgruppe mit einem Kohlenstoffatom verbunden, das mit drei anderen vereinigt ist. Alkohole dieser Art, von denen man bis jetzt vier kennt, nennt man tertiäre Alkohole. Sie liefern wie die primären und secundären Alkokole Chloride u. s. w., unterscheiden sich aber von denselben dadurch, dass sie bei der Oxydation unmittelbar in Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt übergehen. So geht der tertiäre Butylalkohol in Berührung mit Oxydationsmittel in ein Gemenge von Ameisensäure und Propionsäure über:

$$C\begin{cases}(CH_3)'_3\\OH\end{cases} + 4O = H_2O + \left.\begin{matrix}H\\CHO\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$$

Tertiärer Butylalkohol. — Ameisensäure. — Propionsäure.

**Isobutylenglycol**: $C_4H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $C_4H_8\left\{\begin{matrix}OH\\OH,\end{matrix}\right.$ ist eine farblose, dickliche, geruchlose Flüssigkeit von zugleich süssem und aromatischem Geschmack. Darstellungsweisen und Verhalten dieser Verbindung sind analog jenen des Aethylen- und Propylenglycols.

**Butylactinsäure**: $C_4H_8O_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_6(HO)'O\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}C_3H_6\cdot OH\\CO\cdot OH,\end{matrix}\right.$ ist eine der Milchsäure ähnliche, farblose, stark saure, syrupähnliche Flüssigkeit.

**Bernsteinsäure**: $C_4H_6O_4 = \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CO.OH\\C_2H_4\\CO.OH.\end{matrix}\right.$ Die Bernsteinsäure findet sich, wie schon der Name andeutet, im Bernstein und in anderen Harzen, im Wermuth und in kleinen Mengen im thierischen Organismus. Sie entsteht bei der Gährung des Zuckers und des Calciummalats (äpfelsauren Calciums) und bei der Oxydation verschiedener Fette und Fettsäuren mit Salpetersäure, namentlich der Buttersäure:

$$\underset{\text{Buttersäure.}}{C_4H_8O_2} + O_3 = H_2O + \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4}$$

Man gewinnt sie entweder durch Destillation des Bernsteins oder durch Gährung von Calciummalat unter Zusatz von faulem Käse bei 30—40°:

$$\underset{\text{Aepfelsäure.}}{3C_4H_6O_5} = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{2C_4H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + 2CO_2 + H_2O.$$

Das entstehende Calciumsuccinat und Calciumcarbonat wird mittelst verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wonach die Säure vom Gyps abfiltrirt und durch Eindampfen der Lösung gewonnen wird. Sie bildet farblose, in heissem Wasser ziemlich lösliche Krystalle, die bei der Destillation in Bernsteinsäureanhydrid: $C_4H_4O_3$, und Wasser zerfallen. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt, gibt sie Succinylchlorid: $C_4H_4O_2Cl_2$, eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Bernsteinsäure und Salzsäure umsetzt. Mit Brom erhitzt, gibt die Bernsteinsäure Monobrombernsteinsäure: $C_4H_5BrO_4$, und Dibrombernsteinsäure: $C_4H_4Br_2O_4$. Lässt man Ammoniak auf Aethylsuccinat einwirken, so erhält man Succinamid: $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, einen festen, in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid: $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$, zerfällt. Kocht man die Sillberverbindung des Imids mit Ammoniaklösung, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in das Silbersalz der monohydrischen Succinaminsäure: $\left.\begin{matrix}H\\C_4H_4(H_2N)'O_2\end{matrix}\right\}O.$

Succinate oder bernsteinsaure Salze. Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen:

$$M'_2C_4H_4O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}M'_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}M\\H\end{matrix}\right\}C_4H_4O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}M'H\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Normale Salze. Saure Salze.

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen Salze schwieriger, oder nicht löslich. Das Ammoniumsuccinat findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung.

Zu der Bernsteinsäure in sehr naher Beziehung stehen zwei in dem Pflanzenreich sehr verbreitete Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure. Diese Säuren entstehen nämlich, wenn man die Monobrom- und Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd kocht, wobei dieselben ganz ähnlich wie die Monochloressigsäure das Halogen Atom für Atom gegen Hydroxyl vertauschen:

$$2\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_3BrO_2\end{matrix}\right\}O_2 + Ag_2O + H_2O = 2AgBr + 2\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_3(HO)'O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Brombernsteinsäure. Aepfelsäure.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_2Br_2O_2\end{matrix}\right\}O_2 + Ag_2O + H_2O = 2AgBr + \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_2(HO)'_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Dibrombernstensäure. Weinsäure.

Umgekehrt können die Aepfelsäure und Weinsäure durch Reductionsmittel, z. B. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wieder in Bernsteinsäure zurückgeführt werden:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_2(HO)'_2O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2HJ = H_2O + 2J + \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_3(HO)'O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Weinsäure. Aepfelsäure.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_3(HO)'O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2HJ = H_2O + 2J + \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aepfelsäure. Bernsteinsäure.

Wie man sieht, sind die Aepfelsäure und Weinsäure von der Bernsteinsäure, erstere durch ein Mehr von einem, letztere durch ein Mehr von zwei Sauerstoffatomen unterschieden:

| $C_4H_6O_4$ | $C_4H_6O_5$ | $C_4H_6O_6$ |
|---|---|---|
| Bernstein- | Aepfel- | Weinsäure. |

**Aepfelsäure:** $C_4H_6O_5 = \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_3(HO)'O_2\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CO.OH\\C_2H_3.OH\\CO.OH.\end{matrix}\right.$

Diese Säure findet sich im Safte der meisten sauren Früchte und wird erhalten, wenn man den Saft von unreifen Aepfeln oder Vogelbeeren mit Bleizucker bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und dann soviel Kalkmilch zusetzt, dass die Flüssigkeit gerade noch sauer reagirt. Bei längerem Kochen scheidet sich normales Calciummalat als körniges Pulver aus, das man mit warmer verdünnter Salpetersäure zersetzt; beim Erkalten scheiden sich Krystalle von saurem Calciummalat aus. Man löst es in Wasser, fällt mit Bleizuckerlösung und zersetzt das ausgeschiedene Bleimalat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Die Aepfelsäure bildet weisse nadelförmige Krystalle, die aus der Luft begierig Wasser anziehen und zerfliessen. Sie ist leicht löslich in Wasser und besitzt einen angenehmen sauren Geschmack. Beim Erhitzen über 150° gibt sie ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in zwei isomere Säuren von der Formel $C_4H_4O_4$, die Fumarsäure und Maleinsäure. Eine Amidoverbindung der Aepfelsäure, das Asparagin: $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_3\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$.aq., ist in den Spargeln, in der Eibischwurzel, in den Kartoffeln und in den Blättern und Stengeln der Wicken enthalten. Durch salpetrige Säure wird es unter Entwicklung von N in Aepfelsäure verwandelt.

Malate oder äpfelsaure Salze. Die Aepfelsäure ist eine dreiatomige dihydrische Säure und bildet demnach zwei Reihen von Salzen: normale und saure.

$$\text{Weinsäure: } C_4H_6O_6 = \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_2(HO)'_2O_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } \left\{\begin{matrix}CO.OH\\CH.OH\\CH.OH\\CO.OH.\end{matrix}\right.$$

Von dieser Säure sind verschiedene Modificationen bekannt, welche sich vorzüglich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden.

a. Rechtsweinsäure oder gewöhnliche Weinsäure. Diese Säure findet sich, theils im freien Zustande, theils als saures Kalium- oder Calciumsalz in den Trauben, den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden und den meisten anderen sauren Früchten. Sie wird fabrikmässig aus Weinstein, saurem Kaliumtartrat, gewonnen. Der Weinstein wird mit Calciumcarbonat (Kreide) gekocht, wobei die eine Hälfte der Weinsäure als normales Kaliumsalz in Lösung bleibt, die andere Hälfte als normales Calciumsalz herausfällt:

$$2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6 + CaCO_3 = CaC_4H_4O_6 + K_2C_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$$

| Saures Kaliumtartrat. | Calciumcarbonat. | Normales Calciumtartrat. | Normales Kaliumtartrat. |
|---|---|---|---|

Die Lösung des normalen Kaliumtartrats versetzt man mit Calciumchlorid, wodurch alle Weinsäure als normales Calciumtartrat gefällt wird. Die vereinigten Niederschläge von Calciumtartrat werden durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die vom Gyps abfiltrirte Lösung der Weinsäure durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Die Weinsäure bildet grosse monokline Krystalle und ist leicht in Wasser löslich. Die Lösung bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts, schmeckt angenehm sauer und zersetzt sich an der Luft allmählig unter Schimmelbildung. Bei 180° schmilzt sie und geht dabei in die isomere Metaweinsäure über, eine zerfliessliche, gummiartige Masse, die allmählig krystalli-

nisch wird. Beim längeren Erhitzen verliert sie Wasser und geht in Diweinsäure: $C_8H_{10}O_{11}$, über. Erhitzt man Weinsäure rasch bis zum starken Aufblähen, so bildet sich Weinsäureanhydrid: $C_4H_4O_5$, eine gelbliche zerfliessliche Masse. Bei noch stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Verbreitung des Geruches nach verbranntem Zucker in Pyroweinsäure: $C_5H_8O_4$, Pyrotraubensäure: $C_3H_4O_3$ und andere Körper. Mit Aetzkali geschmolzen zerfällt die Weinsäure geradeauf in Essigsäure und Oxalsäure und mit oxydirenden Körpern behandelt gibt sie Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure und Essigsäure.

Die Weinsäure dient als Reagens auf Kaliumverbindungen, in der Färberei als Beize, ferner zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauselimonade und der Brausepulver.

Tartrate oder weinsaure Salze. Die Weinsäure ist eine vieratomig dihydrische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen:

$$M'_2C_4H_4O_6 = \left.\begin{matrix} M'_2 \\ C_4H_2(HO)'_2O_2 \end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix} M' \\ H \end{matrix}\right\}C_4H_4O_6 = \left.\begin{matrix} HM' \\ C_4H_2(HO)'_2O_2 \end{matrix}\right\}O_2$$

Normale Salze. Saure Salze.

Die normalen Alkalisalze sind in Wasser leicht, die sauren schwer, die meisten anderen Salze nicht löslich. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich meistens in Natron- oder Kalilauge auf.

**Kaliumtartrat**: a. Normales: $K_2C_4H_4O_6$, erhält man durch Sättigen des sauren Salzes mit Kaliumcarbonat. Es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in monoklinen Krystallen.

b. Saures: $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}C_4H_4O_6$. Dieses Salz ist ein Bestandtheil vieler säuerlicher Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem es in den Wein übergeht und hier sich in dem Maasse, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinfässer absetzt. Dies ist der rohe Weinstein. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin er leichter löslich ist als in kaltem, wird er unter Vermittelung von Thierkohle gereinigt und dann als Weinsteinrahm (Cremor Tartari) in den Handel gebracht. Der gereinigte Weinstein bildet harte, weisse, monokline Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, dass normale Kaliumsalzlösungen durch eine Weinsäurelösung gefällt werden. Der Weinstein dient als Material zur Bereitung von reinem Kaliumcarbonat, zum Weissieden von Silberwaaren in der Färberei und Zeugdruckerei.

**Kaliumnatriumtartrat** oder **Seignettesalz**: $\left.\begin{matrix} K \\ Na \end{matrix}\right\}C_4H_4O_6 \cdot 4aq.$, welches man durch Sättigen von Weinstein mit Natriumcarbonat darstellt, krystallisirt in grossen rhombischen Prismen. Es wird in der Medicin angewendet.

**Kaliumstibiumtartrat** oder den **Brechweinstein:** $2\left(KSb'''\left\{\begin{matrix}O\\C_4H_4O_6\end{matrix}\right.\right) + aq$, erhält man durch Kochen einer Weinsteinlösung mit Antimontrioxyd. Der Brechweinstein krystallisirt in grossen rhombischen Octaedern, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. Er ist in Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich, hat einen metallisch eckelhaften Geschmack und wirkt brechenerregend. Er findet in der Medicin Anwendung.

b. Traubensäure und Linksweinsäure. Die Traubensäure findet sich neben der gewöhnlichen Weinsäure in gewissen Sorten rohen, namentlich italienischen Weinsteins. Sättigt man eine Lösung der Traubensäure zur Hälfte mit Ammoniak und zur Hälfte mit Natriumlauge, mischt diese zwei Lösungen und lässt krystallisiren, so erhält man zweierlei Krystalle, welche dieselbe Formel: $\left.\begin{matrix}Na\\NH_4\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6$, haben und welche isomorph mit Seignettesalz sind. Diese Krystalle unterscheiden sich von einander dadurch, dass bei den einen gewisse hemiedrisch ausgebildete Endflächen nur auf der rechten, bei den anderen nur auf der linken Seite auftreten, so dass die einen Krystalle genau als das Spiegelbild (nicht Ebenbild) der anderen erscheinen. Trennt man diese beiden Sorten von Krystallen durch Auslesen und stellt die Säuren daraus dar, so erhält man aus den einen die gewöhnliche Weinsäure oder Rechtsweinsäure, deren Lösung die Fähigkeit besitzt, die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts zu drehen, während die anderen eine ganz ähnliche Säure geben, deren Lösung aber das polarisirte Licht links dreht und welche desshalb Linksweinsäure genannt wird. Aus der gemischten Lösung von Rechts- und Linksweinsäure krystallisirt wieder Traubensäure aus, deren Lösung optisch unwirksam ist, d. h. kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl besitzt. Die Traubensäure ist demnach eine Verbindung der Rechts- und Linksweinsäure. Durch Fermente geht die Traubensäure in Linksweinsäure über, indem dabei die Rechtsweinsäure zersetzt wird, während die Linksweinsäure unverändert bleibt.

c. Optisch inactive Weinsäure. Diese Säure, die optisch unwirksam ist, lässt sich nicht in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen.

Wir schliessen hier noch die **Citronensäure**: $C_6H_8O_7 = \left.\begin{matrix}H_3\\C_6H_4(HO)'O_3\end{matrix}\right\}O_3$ an, welche gleich der Aepfel- und Weinsäure im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist und deren Abkömmlinge in naher Beziehung zur Pyroweinsäure stehen. Am reichlichsten findet man sie im Safte der Citronen, aus welchem sie durch Aufkochen und Filtriren, Sättigen mit Calciumcarbonat und Zerlegung des unlöslichen Calciumsalzes mit Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Weinsäure dargestellt wird. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen rhombischen Prismen, die an der Luft allmählig verwittern. Sie hat einen starken, aber angenehm sauren Geschmack und löst sich leicht im Wasser. Beim Erhitzen schmilzt sie und geht unter Abgabe von Wasser in die trihydrische Aconitsäure: $C_6H_6O_6$, über, eine Säure, die man natürlich in Aconitum- und Equisetumarten findet und die in höherer Temperatur sich in drei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_6O_4$, die Itacon-, Citracon- und die Mesaconsäure zersetzt. Diese Säuren verbinden sich in wässriger

Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht mit dem freiwerdenden H und zwar liefern alle drei ein und dieselbe Säure, nämlich Pyroweinsäure.

Die Citronensäure erleidet in der Technik und der Medicin dieselbe Anwendung wie die Weinsäure.

Citrate oder citronensaure Salze. Die Citronensäure bildet als vieratomige trihydrische Säure mit Basen drei Reihen von Salzen, je nachdem 1, 2 oder alle 3 Atome H durch Metalle ersetzt sind. Von den normalen Salzen sind hauptsächlich die Alkalisalze in Wasser löslich, von den sauren sind die meisten Salze in Wasser löslich. Calciumcitrat ist in kaltem Wasser etwas löslich, in kochendem fast unlöslich. Sättigt man daher eine Auflösung von Citronensäure mit Kalkwasser, so bleibt die Flüssigkeit klar, beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von Calciumcitrat, der sich beim Erkalten wieder zum grössten Theil auflöst.

**Erythrit**: $C_4H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ ist der einzige bis jetzt bekannte Alkohol eines vierwerthigen Radicals. Er findet sich in einigen Flechten und Algen, krystallisirt in grossen quadratischen Prismen, ist leicht in Wasser löslich und hat einen schwach süssen Geschmack. Löst man ihn in kalter concentrirter Salpetersäure, so erhält man Erythrilnitrat oder Salpetersäure-Erythriläther: $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\(NO_2)'_4\end{matrix}\right\}O_4$, der grosse, weisse Krystalle bildet, die beim Schlagen mit dem Hammer heftig explodiren. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, verwandelt er sich in die Jodverbindung des Radicals des secundären Butylalkohols (S. 514).

$$C_4H_{10}O_4 + 7HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 9J.$$

### e. Verbindungen von Kohlenstoffradicalen mit mehr als vier Atomen Kohlenstoff.

**Amylalkohol**: $C_5H_{12}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$, ist der Hauptbestandtheil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rectificiren des Kartoffel- und Kornbranntweins als Nebenprodukt erhalten wird. Um den Amylalkohol rein zu erhalten unterwirft man das rohe Fuselöl der Destillation und sammelt das bei 128—132° Uebergehende für sich auf. Er ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch, die sich in Wasser wenig, dagegen aber leicht in Alkohol und Aether löst. Auf Papier bringt er bald wieder verschwindende Fettflecke hervor. Bei der Oxydation gibt er Valeraldehyd und Valeriansäure.

**Amylacetat**: $C_5H_{11}(C_2H_3O_2)'$ wird durch Destillation von Amylalkohol mit Natriumacetat und Schwefelsäure erhalten. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 140° siedet, angenehm nach Bergamottbirnen riecht und in der Parfümerie und Conditorei unter dem Namen Birnöl Verwendung findet.

**Valeriansäure** oder **Baldriansäure**: $C_5H_{10}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}H\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$. Diese Säure ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet und findet sich namentlich in der Baldrianwurzel. Sie wird dargestellt, indem man Amylalkohol in Schwefelsäure löst, die Lösung langsam in eine wässrige Lösung von Kaliumdichromat fliessen lässt und destillirt. Es geht eine wässrige Lösung von Valeriansäure und Amylvalerat über, auf der eine ölige aus Valeraldehyd bestehende Schicht schwimmt. Letztere giesst man ab, sättigt die saure Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, dampft zur Trockne ein und zersetzt durch verdünnte Schwefelsäure, wobei sich die Valeriansäure als öliges Hydrat von der Formel $C_5H_{10}O_2 \cdot aq.$ abscheidet. Das Hydrat hat das Vol.-Gew. 9,95 und siedet niedriger als die normale Säure. Durch fractionirte Destillation kann es vom Wasser getrennt und gereinigt werden. Die Valeriansäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, käseartigem Geruch, welche ein Vol.-Gew. 0,937 hat und bei 175° siedet. Papier macht sie vorübergehend durchscheinend. Sie bedarf zur Auflösung 30 Th. Wasser, mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab.

Die Valerate oder valeriansauren Salze sind krystallisirbar, in Wasser leicht löslich, fühlen sich fettig an und schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig.

**Amylvalerat**: $C_5H_{11}(O_5H_9O_2)'$, bildet sich neben Valeriansäure bei der Oxydation des Amylalkohols. Es siedet bei 188°, riecht angenehm nach Aepfeln und findet in der Conditorei als Aepfelöl Verwendung.

**Caproylalkohol**: $C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$. Caproylwasserstoff, der bei 68° siedende Theil des amerikanischen Steinöls, bildet mit Jod Caproyljodid, welches mit Hilfe von Silberacetat in Caproylacetat übergeführt werden kann:

$$\underset{\text{Silberacetat.}}{Ag(C_2H_3O_2)'} + \underset{\text{Caproyljodid.}}{C_6H_{13}J} = \underset{\text{Silberjodid.}}{AgJ} + \underset{\text{Caproylacetat.}}{C_6H_{13}(C_2H_3O_2)'}$$

Durch Verseifung des Caproylacetats mit Kaliumhydroxyd erhält man den Caproylalkohol als eine in Wasser unlösliche, bei 150° siedende Flüssigkeit:

$$\underset{\text{Caproylacetat.}}{C_6H_{13}(C_2H_3O_2)'} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumacetat.}}{K(C_2H_3O_2)'} + \underset{\text{Caproylalkohol.}}{C_6H_{13}(OH)'}$$

**Capronsäure**: $C_6H_{12}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}H\\C_6H_{11}\end{matrix}\right\}O$, findet sich als Aether des Glycerins neben Buttersäure, Caprylsäure und Caprinsäure in manchen Fetten, z. B. der Butter der Kühe und Ziegen, ferner in Cocosnussöl. Sie ist eine ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruch, ist in Wasser schwerlöslich und siedet bei 199°.

**Mannit**: $C_6H_{14}O_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$. Dieser sechswerthige Alkohol findet sich in dem Safte vieler Pflanzen, namentlich verschiedener Fraxinusarten, deren ausgeschwitzter, eingetrockneter Saft unter dem Namen Manna im Handel vorkommt. Durch Ausziehen der Manna mit kochendem Alkohol und Umkrystallisiren des sich beim Erkalten ausscheidenden Mannits erhält man denselben als feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die schwach süss schmecken und sich in Wasser und Alkohol lösen. Künstlich lässt sich der Mannit auch aus durch Säuren modificirtem Rohrzucker darstellen, wenn man denselben mit Natriumamalgam zusammenbringt:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Durch gemässigte Oxydation kann man umgekehrt dem Mannit wieder 2 At. H entziehen und ihn in gährungsfähigen Zucker verwandeln. Dieselbe Veränderung erleidet er unter dem Einflusse gewisser Fermente.

Durch Platinschwarz wird Mannit zu Mannitsäure: $\left.\begin{matrix}H\\C_6H_6(HO)'_5O\end{matrix}\right\}O$, durch verdünnte Salpetersäure zu Zuckersäure: $\left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_4(HO)'_4O_2\end{matrix}\right\}O_2$ oxydirt. Die Umwandlung des Mannits in Mannit- und Zuckersäure entspricht durchaus der Umwandlung des Aethylenglycols in Glycolsäure und Oxalsäure. Bringt man Mannit mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure zusammen, so erhält man Mannylnitrat (Nitromannit): $C_6H_8(NO_3)'_6$. Dasselbe bildet kleine, glänzende Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung, beim Daraufschlagen mit dem Hammer explodirt es dagegen mit heftigem Knall.

**Cetylalkohol**: $C_{16}H_{34}O = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O$, findet sich als Cetylpalmitinat im Wallrath, dem festen Theil des Fettes, welches die Schädelhöhlen einiger Cetaceen ausfüllt. Zu seiner Darstellung erhitzt man Wallrath mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd bis sich alles klar gelöst hat und vermischt die kochende Lösung mit einer lauwarmen Lösung von Calciumchlorid. Der Niederschlag, Calciumpalmitinat und Cetylalkohol, wird getrocknet und mit siedendem Alkohol behandelt, wobei nur der Cetylalkohol sich löst und beim Erkalten auskrystallisirt. Derselbe bildet eine weisse, geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche Masse, ist bei 50° schmelzbar und in starker Hitze unzersetzt flüchtig. Der Cetylalkohol geht beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalium- und Calciumhydroxyd unter Wasserstoffentwicklung in die correspondirende Säure, die

**Palmitinsäure**: $C_{16}H_{32}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}H\\C_{16}H_{31}O\end{matrix}\right\}O$, über. Als Aether des Glycerins ist diese Säure ein Bestandtheil fast aller Fette. Sie bildet feine, weisse, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln, schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten zu einer schuppig-krystallinischen Masse. Sie ist leichter als Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Palmitinate oder palmitinsaure Salze. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und werden durch viel Wasser zerlegt. Durch Kochsalz werden sie aus der Lösung ausgeschieden. Die Alkalisalze sind auch in Alkohol löslich und krystallisiren daraus. Die Salze der übrigen Metalle sind in Wasser unlöslich.

**Propenylpalmitinat** oder **Tripalmitin**: $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)'_3$, gewöhnlich kurzweg Palmitin genannt, wird am besten aus Olivenöl dargestellt, indem man dieses unter 0° abkühlt, wobei das Tripalmitin sich in gelbweissen, krystallinischen, weichen Massen abscheidet, die sich vom flüssig gebliebenen Theil abpressen lassen. Durch Wiederholung dieser Operation wird es rein erhalten. Es ist leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether.

**Stearinsäure**: $C_{18}H_{36}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_{18}H_{35}O\end{matrix}\right\}O$. Diese Säure, von welcher der zugehörige Alkohol bis jetzt nicht bekannt ist, kommt neben der Palmitinsäure und Oelsäure in den meisten Fetten vor, namentlich fehlt sie in keinem thierischen Fette und macht den vorwiegenden Bestandtheil der festen Fette (Talgarten) der Pflanzenfresser aus. Um Stearinsäure darzustellen verwendet man am besten Stearinkerzenmasse, ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure.

Die Trennung zweier oder mehrerer fester Fettsäuren, welche wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften zu den mühevollsten Arbeiten gehört, wird im Allgemeinen nach zwei Methoden vorgenommen: entweder durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, oder durch partielle Fällung. Nach der ersten Methode löst man die Stearinkerzenmasse in kochendem Alkohol und lässt erkalten. Es krystallisirt zunächst die kohlenstoffreichste Säure, also vorzugsweise Stearinsäure aus, während Palmitinsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt und durch Verdampfen des Alkohols ebenfalls erhalten werden kann. Die abgeschiedenen Säuren werden endlich wiederholt aus Alkohol krystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen. Nach der zweiten Methode wird die alkoholische Lösung der Stearinkerzenmasse nur mit so viel einer alkoholischen Lösung von Magnesiumacetat versetzt, dass dieses bei weitem nicht ausreicht beide Säuren zu fällen, wobei sich zunächst die kohlenstoffreichste Säure, die Stearinsäure in Gestalt eines unlöslichen Salzes abscheidet, während die kohlenstoffärmere,

die Palmitinsäure in der Lösung bleibt. Man filtrirt ab und versetzt wieder mit Magnesiumacetat, filtrirt und wiederholt dies noch zwei- bis dreimal. Die so gewonnenen Niederschläge werden jeder für sich mit Salzsäure zersetzt und die freien Säuren noch einige Male auf dieselbe Weise behandelt.

Die Stearinsäure stellt silberglänzende, weisse Krystalle oder eine weisse, glänzende, krystallinische Masse dar, schmilzt bei 69° und unterscheidet sich mit Ausnahme dieses hohen Schmelzpunktes und der geringeren Löslichkeit in Alkohol nur wenig von der Palmitinsäure. Ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure besitzt stets einen niedrigeren Schmelzpunkt als reine Stearinsäure: der Schmelzpunkt kann aber auch unter den der Palmitinsäure fallen. Es findet also hierbei eine ähnliche Erscheinung statt wie bei den Metalllegirungen.

Die Stearinate oder stearinsauren Salze gleichen den Palmitinaten.

**Propenylstearinat** oder **Tristearin**: $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{18}H_{35}O)'_3 \end{matrix}\right\} O_3$, erhält man aus Ochsen- oder Hammeltalg, indem man denselben mehrmals mit kaltem Aether behandelt, welcher Tripalmitin und Trioleïn auflöst, Tristearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Das Tristearin, gewöhnlich kurz Stearin genannt, krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, die bei 63° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Aether.

**Oelsäure**: $C_{18}H_{34}O_2 = \left.\begin{matrix} H \\ C_{18}H_{33}O \end{matrix}\right\} O$, ist als Säureäther des Glycerins, wie schon oben angeführt, in vielen Fetten, namentlich in flüssigen Fetten enthalten. Um sie darzustellen wird Mandel- oder Olivenöl mit Kaliumlauge gekocht, die erhaltene Lösung der betreffenden Kaliumsalze mit Bleiacetat gefällt und so die Bleiverbindungen der fetten Säuren und der Oelsäure erhalten. Die getrockneten Bleisalze werden mit Aether behandelt, wobei das Bleioleat allein in Lösung geht; durch Zersetzung desselben mit Salzsäure wird daraus die Oelsäure erhalten.

Die Oelsäure ist in gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos, von öliger Consistenz, ohne Geruch und Geschmack, reagirt nicht sauer, löst sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, erstarrt bei 4° zu einer weissen krystallinischen Masse und schmilzt dann erst bei 14°. Sie ist eine nicht flüchtige, d. h. nicht ohne Zersetzung flüchtige Säure. An der Luft nimmt sie rasch O auf und bildet eine gelbe, ölartige Säure von stark saurer Reaction. Leitet man Salpetrigsäureanhydrid in Oelsäure, so erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure, die Elaïdinsäure, darstellt, welche aber mit der Oelsäure isomer ist.

Die Oele, wie Mandelöl, Olivenöl, Rapsöl etc., welche den normalen Propenyläther der Oelsäure, das Trioleïn, enthalten, zeigen

gegen Salpetrigsäureanhydrid ein ähnliches Verhalten. Sie bleiben der Luft ausgesetzt lange dünn und flüssig, ohne sich zu verändern und sind deshalb als Reibung verhindernde Mittel bei feinen Maschinentheilen brauchbar. Man nennt sie nicht trocknende Oele oder Schmieröle. Einige andere Oele werden mit Salpetrigsäureanhydrid nicht fest, sie enthalten statt Oelsäure eine eigene, der Oelsäure nicht homologe Säure, die Leinölsäure: $C_{16}H_{28}O_2$, welche dünnflüssig ist, an der Luft aber unter Sauerstoffaufnahme rasch zähe und dickflüssig wird. Dünne Lagen davon bilden allmählig einen firnissartigen Ueberzug. Solche Oele, welche man trocknende Oele oder Firnissöle nennt, sind Lein-, Nuss-, Hanf-, Mohn- und Ricinusöl.

Oleate oder ölsaure Salze. Die Alkalisalze sind im Wasser löslich und werden durch viel Wasser zerlegt. Sie sind Bestandtheile aller Seifen. Die übrigen Salze sind in Wasser schwerer löslich oder unlöslich.

**Propenyloleat** oder **Trioleïn** (Oleïn): $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_{18}H_{33}O)'_3 \end{matrix}\right\} O_3$. Der bei der Darstellung des Tripalmitins (siehe oben) flüssig bleibende Theil des Olivenöls ist der Hauptsache nach Trioleïn. Dasselbe ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. Es erstarrt erst bei $-5^0$ zu einer Krystallmasse.

Wir werden im Folgenden noch einige technisch wichtige Gemenge von den oben beschriebenen Fettkörpern abhandeln.

### Natürlich vorkommende Fette.

Die in den Organismen sehr verbreiteten, bei den Pflanzen vorwiegend in den Samen, bei den Thieren hauptsächlich im Zellgewebe vorkommenden Fette sind stets Gemenge von normalen Propenyläthern der fetten Säuren und Oelsäuren, d. h. Aetherarten des Glycerins, in welchen die Hydroxyle desselben vollständig durch Säureradicale der genannten Säuren, vorzüglich der Palmitin-, der Stearin- und der Oelsäure ersetzt sind.

Die Pflanzenfette werden meistens durch Auspressen der das Fett enthaltenden, zerkleinerten Pflanzentheile, häufig unter Vermittelung gelinder Wärme, gewonnen. Die flüssigen Fette (Oele), sowie sie die Presse verlassen, sind häufig durch beigemengtes Wasser, Schleim, Eiweisskörper und andere Stoffe verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Oel aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. In neuerer Zeit bedient man sich zur Gewinnung der fetten Oele aus den Samen im Grossen

auch des Schwefelkohlenstoffs, weil jene dadurch vollständig erschöpft werden können; der verwendete Schwefelkohlenstoff wird durch Destillation fast vollständig wieder gewonnen. — Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen des zerschnittenen Zellgewebes, mit oder ohne Zusatz von Wasser. Häufig pflegt man dabei eine 100° übersteigende Temperatur anzuwenden, um die das Fett umschliessende Membran zu zersprengen und ersteres vollständig austreten zu lassen. Dabei entwickelt sich, von Zersetzung des Fettes und der beigemengten thierischen Stoffe herrührend, ein scharfer unangenehmer Geruch, dem man begegnen und zugleich die Abscheidung viel vollständiger machen kann, wenn man das Fettgewebe mit verdünnter Kali- oder Natronlauge erwärmt, welche die Membranen lösen und den grössten Theil der Riechstoffe chemisch gebunden zurückhalten.

Die Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur fest: feste Fette, oder flüssig: Oele. Die festen Fette enthalten hauptsächlich Palmitin und Stearin, die flüssigen ausserdem Oleïn; die ersteren schmelzen sämmtlich unter 100°. Alle Fette machen die Haut schlüpfrig und Papier und Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). Sie sind im frischen Zustand geruch-, farb- und geschmacklos und ohne Wirkung auf Lakmus, nehmen aber an der Luft bald, namentlich wenn sie mit Eiweiss, Schleim und anderen fremdartigen Substanzen verunreinigt sind, in Folge einer eigenthümlichen Zersetzung gelbliche Färbung, üblen Geruch und Geschmack und saure Reaction an: sie werden ranzig. Alle sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiss oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässrigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt und die Füssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und in anderen flüssigen Destillationsprodukten des Steinkohlenäthers löslich. Alle sind nicht flüchtig, fangen bei 300° unter Zersetzung zu kochen an und liefern dabei Acrylaldehyd (Acroleïn) und andere übelriechende Produkte. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme.

Die wichtigeren festen Thierfette sind: Rinds- und Hammeltalg, Schweineschmalz, Pferdefett, Gänsefett, Butter. Als flüssige Thierfette sind hervorzuheben: Fischthran, Leberthran, Klauenfett, Eieröl.

Feste Pflanzenfette sind: Cacaobutter, Muskatbutter, Cocosnusöl oder Cocosnusstalg, Palmöl, Lorbeeröl. Von den flüssigen Pflanzenfetten wurden die wichtigeren schon oben bei der Oelsäure hervorgehoben.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Leuchtmaterial, als Rohstoff zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Firnissen, Oelfarben, als Schmiermittel, um Maschinentheile vor Reibung zu schützen.

**Seifen.** Die gewöhnlichen Seifen sind Gemenge von Salzen, in denen die verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säureradicale und Alkalimetalle vorkommen. Sie werden dadurch gewonnen, dass man die Fette mit Kalium- oder Natriumlauge zersetzt, *verseift*. Erhitzt man ein Fett, z. B. Rindstalg, mit Kaliumlauge, so bildet sich Glycerin und eine Seife, welche Kaliumstearinat, Palmitinat und Oleat enthält:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)'_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 3\left.\begin{matrix}K\\C_{18}H_{35}O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Propenylstearinat. Kaliumhydroxyd. Kaliumstearinat. Glycerin.

Je nach dem vorhandenen Metalle unterscheidet man *Kalium-* und *Natriumseifen*. Die Kaliumseifen sind weich und heissen auch *Schmierseifen*; sie werden nur für bestimmte Zwecke, namentlich zum Walken und Entfetten des Tuches, für Bleichereien u. dgl. angefertigt. Die Natriumseifen sind fest und werden *harte Seifen* genannt; sie dienen für den gewöhnlichen Gebrauch.

Die *Natriumseifen* bereitet man entweder durch Kochen der Fette mit aus Soda bereiteter Natriumlauge (*Sodaseifen*) oder, namentlich bei kleinerem Betriebe, in der Weise, dass man mit aus Holzasche bereiteter Lauge zunächst Kaliumseife darstellt und diese dann durch Zusatz von Kochsalz in Natriumseife überführt. Das Kochsalz setzt sich mit der Kaliumseife in Natriumseife und Kaliumchlorid um:

$$\left.\begin{matrix}K\\C_{18}H_{35}O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\C_{18}H_{35}O\end{matrix}\right\}O$$

Kaliumstearinat. Natriumchlorid. Kaliumchlorid. Natriumstearinat.

Man kocht demnach ein Fett mit verdünnter Kaliumlauge so lange bis die anfangs milchartige Flüssigkeit durchscheinend klar und dick geworden ist, versetzt diese Lösung, den *Seifenleim*, mit einer hinreichenden Quantität Kochsalz und lässt dieses mit dem Seifenleime einige Zeit kochen. Es wird durch den Zusatz von Kochsalz, das sogenannte *Aussalzen*, nicht nur die Kaliumseife in Natriumseife übergeführt, sondern das neu entstandene Produkt auch gleichzeitig abgeschieden, indem die Seifen in einer concentrirten Kochsalzlösung unlöslich sind. Die durch das Aussalzen entstandene Natriumseife sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine dickbreiige, durchscheinende Masse an, während sich in der darunter befindlichen Flüssigkeit, der sogenannten *Unterlauge*, Kaliumchlorid, das überschüssig zugesetzte Kochsalz, die mit der Lauge und dem Fette in das Gemenge gelangten löslichen Salze und andere Verunreinigungen, endlich das durch die Zersetzung des Fettes entstandene Glycerin vorfinden. Die aufschwimmende Seife enthält um so weniger Wasser, je mehr Kochsalz in der Unterlauge vorhanden ist, ohne dass durch ersteres etwa der Seife alles Wasser entzogen worden wäre. Beim Erkalten liefert die breiige Masse feste Seife, die man zum Unterschied von wasserreicheren Gemengen *Kernseife* nennt. Aus der Unterlauge erhält man das Glycerin, indem man dieselbe abdampft und nach dem Herausschaffen der ausgeschiedenen Krystalle in einer Destillirbase bei 193° mit Hochdruckdampf destillirt. Das aus der Unterlauge gewonnene Gemenge von Kalium- und Natriumverbindungen wird unter dem Namen *Seifensiederfluss* als Düngmittel, zur Alaunbereituug u. s. f. verwendet.

Wendet man zur Verseifung der Fette Natriumlauge an, so hat das Aussalzen nur den einen Zweck, die Seife abzuscheiden, um sie so von einem grossen Theile des Wassers zu befreien. Werden solche Seifen nicht ausgesalzen, so enthalten sie ausser dem fettsauren Alkali noch Glycerin und alle verunreinigenden Salze und Beimengungen des Fettes und der Lauge.

Die Talgkernseife enthält 15 bis 32% Wasser. Seifen von grösserem Wassergehalte (33—60%) heissen gefüllte oder geschliffene Seifen. Die Toiletteseifen sind Seifen, welche mit ätherischen Oelen parfümirt und gewöhnlich verschieden gefärbt sind. Die transparenten oder durchscheinenden Seifen erhält man dadurch, dass man vollkommen trockene gewöhnliche Seife in heissem Alkohol löst, die Lösung filtrirt und das Filtrat destillirt. Ist der Alkohol abdestillirt, so wird der Rückstand in Blechformen gegossen, worin er erstarrt. Glycerinseifen sind transparente Seifen, welche durch Lösen einer gefüllten Seife in Glycerin und Giessen der geklärten Lösung in Formen dargestellt werden. Die Harzseifen sind gelbe oder braune Seifen von eigenthümlichem Harzgeruch, welche durch Verseifen eines Gemenges von Palmöl und Kolophonium oder Talg und Kolophonium mit Natriumlauge erhalten werden. Je nach dem Fett, aus dem die Seifen entstanden sind, unterscheidet man sie in Talgseife, Cocusnussölseife, Palmölseife, Baumölseife (Venetianer Seife, Marseiller Seife) u. s. f.

Die Natriumseifen sind, wenn nicht absichtlich gefärbt, weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an und lösen sich in Wasser und noch leichter in Alkohol vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend, die stark alkalisch reagiren. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser (4000 Th.) unter Freiwerden von Alkali zerlegt. Die Seifenlösung wird durch hartes Wasser getrübt, indem die Erdkalimetalle des harten Wassers sich mit den Säureradicalen der Seife zu unlöslichen Seifen, wie Calcium- und Magnesiumseife verbinden (vgl. S. 116). Die Lösung wird ferner durch die Salze der schweren Metalle zerlegt, und es scheidet sich eine unlösliche Seife ab, in der das schwere Metall vorkommt. Säuren zersetzen die Seifen so, dass sich die fetten Säuren abscheiden. Die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruht auf zweierlei Verhältnissen. Zunächst ist eine concentrirtere Seifenlösung im Stande, das den Schmutz einschliessende Fett in den oben beschriebenen emulsionartigen Zustand überzuführen und in dieser Weise von den zu reinigenden Körpern mechanisch zu entfernen, wozu das Abreiben der weichen Seifenmasse wesentlich beiträgt. Noch wichtiger erscheint für die Benutzung der Seife die Zersetzung derselben durch viel Wasser in unlösliche saure fettsaure Salze und freies Alkali, wobei das letztere die zu beseitigenden Substanzen auflöst, ohne jedoch in diesem verdünnten Zustande der Faser selbst schädlich zu werden. Die auflösende Wirkung der Seife auf Fett und Schmutz wird durch die grosse Benetzbarkeit fast aller Körper durch Seifenwasser unterstützt. Seifenwasser durchdringt Zeuge, Gewebe u. s. w. viel leichter und vollständiger und befeuchtet die Oberflächen vollkommener, als blosses Wasser; es verdrängt die an der Oberfläche der Körper verdichtete Luftschicht leicht und schiebt sich durch Capillarität zwischen der Oberfläche der zu reinigenden Gegenstände und den anhängenden Schmutztheilen ein, diese loslösend und entfernend.

Die im Handel vorkommenden Seifen sind häufig mit Wasserglas, Stärke, Kreide, Alaunerde und Kieselerde verfälscht, und enthalten oft freies Alkali. In letzterem Falle verwandelt sich das Natrium in Natriumcarbonat, welches an der Aussenseite der Seife auswittert. Die Anwesenheit freien Alkalis kann leicht durch eine Quecksilberchloridlösung erkannt werden, wenn man einige Tropfen derselben auf die frische Schneidfläche der Seife bringt; entsteht eine rothe Färbung, so enthält die Seife freies Alkali.

**Pflaster.** Unter Pflastern versteht man im Allgemeinen die durch Behandeln von Fetten mit Bleioxyd dargestellten Seifen. Sie enthalten Blei und die in den Fetten enthaltenen Säureradicale und werden durch Erwärmen des Fettes mit einer entsprechenden Menge fein gepulverter Bleiglätte unter zeitweiligem Zusatz von etwas Wasser erzeugt. Der Zusatz von Wasser bezweckt durch seine Verdampfung eine zu weit gehende Erhitzung hintanzuhalten. Die erhaltene weiche klebrige Masse wird sowohl für sich als Bleiglättepflaster (Emplastrum Lithargyri simplex) wie mit verschiedenen Fetten und Harzen zusammengeschmolzen, als äusserliches Heilmittel benutzt. Es gibt übrigens pharmaceutische Präparate, die den Namen Pflaster führen, ohne es in dem erör-

terten chemischen Sinne zu sein, wie z. B. das englische Pflaster, das Cantharidenpflaster, Seifenpflaster etc.

**Stearinkerzen.** Die aus Talg dargestellten Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure und geringen Mengen von Palmitinsäure. Die Darstellung derselben beginnt mit der Verseifung des Talges durch Kalk. Der Talg wird zunächst mit Wasserdämpfen geschmolzen und dann mit Kalkmilch 6—7 Stunden unter beständigem Umrühren gekocht. Erfolgt die Zersetzung bei gewöhnlichem Druck, so braucht man 14% Kalk von dem Gewichte des angewendeten Talges, in geschlossenen Gefässen bei 200° unter Vermittelung von gespanntem Wasserdampf lässt sich der Kalkzusatz auf 3% vermindern, was eine sehr wesentliche Ersparung an Schwefelsäure zur Folge hat. Die entstandene Kalkseife scheidet sich als eine schmutzig-gelbe, krümliche Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, wird von der letzteren getrennt und unter Vermittelung von heissem Wasserdampf mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es bildet sich Calciumsulfat, das zu Boden sinkt, während die abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet und beim Abkühlen zu einer gelben halbfesten Masse erstarrt. Dieselbe wird in wollene Tücher eingeschlagen und unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse, im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, schmilzt man bei möglichst niedriger Temperatur, um das deutliche Krystallisiren zu hindern und giesst sie in Lichtformen, welche aus einer Legirung von Blei und Zinn bestehen und in ihrer Mitte den Docht enthalten. Man wendet gewöhnlich die geflochtenen Dochte an, welche mit einer Lösung von Borsäure oder Phosphorsäure imprägnirt sind (vgl. S. 240). Die aus den Formen genommenen Kerzen werden mittelst einer eigenen Maschine an der Oberfläche gerieben, damit sie glatt und glänzend werden und zuletzt an die Luft gehängt, wobei sie blendend weiss werden.

Durch Eindampfen des von der Kalkseife abgelassenen Wassers, Behandlung mit Kohlensäureanhydrid und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit wird Glycerin gewonnen. Die als Nebenprodukt gewonnene, mit Stearin- und Palmitinsäure gemengte Oelsäure benützt man meistens zur Bereitung von Seifen.

In einigen Fabriken wird der auf 120° erhitzte Talg mit 6% Schwefelsäure innig vermischt und nach 2—3 Minuten in kochend heisses Wasser gegossen; hiebei zerlegt sich der Talg in Glycerin und fette Säuren, welche in gewöhnlicher Weise durch Pressen geschieden werden.

**Talgkerzen.** Man unterscheidet gezogene oder gegossene Kerzen. Erstere verfertigt man durch wiederholtes Eintauchen der Dochte in geschmolzenen Rindstalg; letztere, indem man geschmolzenen Rindstalg oder ein Gemenge von gleichen Theilen Rinds- und Hammelstalg in Formen giesst, in deren Mitte der Docht ausgespannt ist.

**Leinölfirniss.** Man erhält denselben durch Erhitzen von Leinöl mit 1 bis 2% feingeriebener Bleiglätte oder Mennige. Hiebei wird das Bleioxyd zum Theil reducirt und gibt so zu einer chemischen Veränderung des Oeles Veranlassung, die eine raschere Oxydation des Produkts beim Gebrauch vermitteln, während sich auch gleichzeitig Bleioxyd in dem Oele löst. Ausserdem werden durch das Bleioxyd die im rohen Leinöl vorfindlichen schleimigen eiweissartigen Stoffe, welche das Trocknen verzögern, in unlösliche Verbindungen übergeführt. Statt des Bleioxyds kann man sich auch des Zinkoxyds oder Braunsteins bedienen. Durch das Erhitzen erhält der Leinölfirniss eine mehr oder weniger dunkle Farbe. Einen fast farblosen Firniss, der jedoch weniger schnell trocknet, erhält man, wenn man das Leinöl längere Zeit mit Bleiessig oder Zinkvitriollösung unter öfterem Umschütteln stehen lässt.

Der Leinölfirniss dient zum Anreiben verschiedener Farben, welche man auf Holz oder Metall aufträgt, zum Verfertigen von Kitt u. s. w.

## Wachsarten.

Mit dem Namen Wachsarten bezeichnet man fettähnliche Substanzen, welche theils zusammengesetzte Aether der höheren Glieder der einwerthigen Alkohole sind, theils aber auch freie fette Säuren enthalten. Sie sind hart, in der Kälte brüchig, in mässiger Wärme klebend, unter 100° schmelzend und schwieriger wie die Fette zu verseifen. Wachsartige Stoffe finden sich in geringer Menge in allen Pflanzen, insbesondere in den glänzenden Ueberzügen der Blätter, Stengel und Früchte und in dem Blüthenstaube. Das Produkt jedoch, welches als Hauptrepräsentant der Wachsarten zu bezeichnen ist, das Bienenwachs, stammt aus dem Thierreich. Die Bienen, welche das Wachs zum Theil aus den Pflanzen aufsaugen, zum Theil aus den zuckerhaltigen Säften der Pflanzen, durch die sie sich ernähren, erzeugen, verwenden dasselbe zum Baue ihrer Zellen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Das Wachs erscheint dann mehr oder weniger gelb (gelbes Wachs), hat einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch und schmilzt bei 63°. Gewöhnlich wird es an der Sonne oder durch Cl gebleicht (weisses Wachs), wobei der Schmelzpunkt bis auf 70° steigt. Es besteht aus einem in kochendem Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Theil. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus Myricylpalmitinat; auch enthält Bienenwachs noch 4—5% Cerolein, ein bei 28° schmelzendes Fett, welches dem Wachs seine Fettigkeit verleiht.

Das Wachs findet vielfache Anwendung, hauptsächlich zur Anfertigung von Wachskerzen und Wachsstöcken, zur Darstellung von Meubel- und Bodenwichse, als Zusatz zu Pomaden u. s. w. Es wird häufig mit Stearinsäure verfälscht, welche man dem Wachs durch Erhitzen mit einer verdünnten Auflösung von Natriumcarbonat entziehen kann; was nach dieser Behandlung das rückständige Wachs weniger wiegt, ist Stearinsäure.

Chinesisches Insektenwachs von einem Insekte, der Wachsschildlaus (Coccus ceriferus) in der Weise des Bienenwachses abgesondert, enthält als Hauptbestandtheil Cerylcerotinat. Es ist weiss und krystallinisch, schmilzt bei circa 83°, ist in Alkohol und Aether sehr wenig, in Benzol leicht löslich.

Andere sogenannte Wachsarten sind nichts anderes als festere Fette; so ist z. B. das japanische Wachs Palmitin, das Myrthenwachs (Myricawachs) ein Gemenge von Palmitin, Stearin und Oleïn u. s. w.

## Mineralöle und Paraffin.

Mit dem Namen Mineralöle bezeichnet man verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe, welche theils an mehreren Orten aus dem Innern der Erde hervorquellen, theils Produkte der trockenen

Destillation von Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, bituminösem*) Schiefer, Sand und Thon sind.

**Steinöl.** Das Steinöl (Erdöl, Petroleum) quillt in mehreren Gegenden, z. B. an der Nordwestküste des kaspischen Meeres, bei Tegernsee in Bayern, in Hannover, Galizien etc. aus der Erde, und wird seit mehreren Jahren in Folge angestellter Bohrungen, in mehreren Distrikten Nordamerika's (Pennsylvanien, Canada) in grossartigem Maassstabe gewonnen. Das Steinöl ist das Produkt einer der trockenen Destillation analogen, allmähligen Zersetzung untergegangener pflanzlicher Organismen, wofür zunächst der Umstand spricht, dass sich da, wo es der Erde entquillt, gewöhnlich Steinkohlenlager nachweisen lassen oder bituminöse Schiefer vorfinden. Es besteht der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen und in manchen Sorten, wie namentlich im nordamerikanischen Petroleum, herrschen die Wasserstoffverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale vor. Man hat bis jetzt fünfzehn derselben vom Aethylwasserstoff bis zum Cetylwasserstoff darin nachgewiesen. Die untersten Glieder dieser homologen Kohlenwasserstoffe bis zum Butylwasserstoff, welche wir bereits beschrieben haben, sind für gewöhnlich gasförmig, lösen sich aber leicht in den höhersiedenden auf. Die höheren Glieder sind farblose, ätherisch riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, die einander sehr ähnlich sind und sich fast nur durch die immer höher werdenden Volumgewichte und Siedepunkte unterscheiden. Dieselben sind:

| | | Vol.-Gew. | Siedepunkt |
|---|---|---|---|
| Amylwasserstoff . . | $C_5H_{12}$ | 0,628 | 30° |
| Caproylwasserstoff . | $C_6H_{14}$ | 0,669 | 68 |
| Heptylwasserstoff . | $C_7H_{16}$ | 0,699 | 93 |
| Octylwasserstoff . . | $C_8H_{18}$ | 0,726 | 117 |
| Nonylwasserstoff . . | $C_9H_{20}$ | 0,741 | 137 |
| Decylwasserstoff . . | $C_{10}H_{22}$ | 0,757 | 161 |
| Undecylwasserstoff . | $C_{11}H_{24}$ | 0,766 | 182 |
| Laurylwasserstoff . | $C_{12}H_{26}$ | 0,776 | 198 |
| Coccinylwasserstoff . | $C_{13}H_{28}$ | 0,792 | 217 |
| Myricylwasserstoff . | $C_{14}H_{30}$ | 0,809 | 238 |
| Pentadecylwasserstoff | $C_{15}H_{32}$ | 0,825 | 258 |
| Cetylwasserstoff . . | $C_{16}H_{34}$ | | 280. |

Alle diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie von oxydirenden Körpern, wie Salpetersäure, sowie auch von Schwefelsäure und Natriumlauge kaum angegriffen werden, weshalb man sie von anderen Substanzen, welche sie begleiten, durch Behandeln mit starken Säuren und Laugen befreien kann.

Das rohe Petroleum wird behufs seiner Verwendung als Beleuchtungsmaterial in den Petroleumraffinerien destillirt und das

*) Bituminös nennt man manche Mineralien, welche von kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Substanzen durchdrungen sind.

Destillat nach der Behandlung mit Schwefelsäure, Natriumlauge und Waschen mit Wasser der fractionirten Destillation (Destillation mit gesonderter Auffangung der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Antheile des Destillats) unterworfen. Die Destillationsprodukte kommen unter verschiedenen Namen in den Handel und finden die mannigfaltigste Verwendung.

Der Petroleumäther (Erdöläther, Ligroin, Naphtha), eine sehr bewegliche, wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit, enthält die flüchtigsten Bestandtheile des Petroleums, d. h. alles was bei der Destillation bei einer Temperatur bis zu 120° übergeht. Er hat ein Vol.-Gew. von 0,68—0,72, entzündet sich bei Annäherung einer Flamme sofort und meist mit Explosion, und beginnt bei 45° zu sieden. Der Petroleumäther dient als Ersatz für Terpentinöl zu Farbenanstrichen und als Farbenverdünnungsmittel, als Lösungsmittel für Fette, Harze, fette Oele, Kautschuk etc. statt Schwefelkohlenstoff oder gewöhnlichem Aether, als Fleckenwasser, als Leuchtmaterial in besonders construirten Lampen (Ligroinlampen), sowie zum Carbonisiren von Leuchtgas.

Das raffinirte Petroleum ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, bläulich schimmernd, hat ein Vol.-Gew. 0,79—0,81, entzündet sich bei Annäherung einer Flamme nicht unmittelbar, sondern erst, nachdem es auf 35–40° erwärmt ist und fängt erst bei 140–150° an zu sieden. Mit einem Raumtheile Schwefelsäure von dem Vol.-Gew. 1,53 (durch Mischen gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Wasser erhalten) geschüttelt, darf das Petroleum diese Säure nur hellgelb färben, selbst soll es aber dabei noch heller werden. Es löst Fette, Harze etc., aber in geringerem Grade als Petroleumäther. Es wird vorzüglich als Leuchtmaterial benützt.

**Zängerle's Hydro-Petrol-Lampe.** Petroleum, welches unvollständig gereinigt oder absichtlich mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen gemengt wurde, ist beim Brennen sehr gefährlich, weil sich durch die wärmeleitende Kraft des Brenners die Temperatur des Petroleums alsbald erhöht, wodurch der Oelbehälter mit explosiven Dämpfen angefüllt wird. Es tritt dann häufig ein Zurückschlagen der Flamme und eine explosionsartige Entzündung ein, welche Anlass zu Unglücksfällen gibt. Die nachfolgend beschriebene Lampe (Fig. 100 und 101) beseitigt die Bildung explosiver Gasgemische und die damit verknüpften Gefahren (Explosionen, Feuersbrünste). A ist ein cylinderförmiges Gefäss aus Metall zur Aufnahme des Wassers, B ein flaschenförmiges Gefäss aus Glas zur Aufnahme des Petroleums. Der Metalleinsatz o schützt den Docht vor Benetzung mit Wasser und die Röhre p dient für den Wasserabfluss. Man füllt die Lampe mit Wasser und giesst hierauf in das Gefäss B Petroleum ein, wodurch das Wasser aus dem Gefässe A verdrängt wird und bei n abfliesst. Mit dem Eingiessen des Petroleums hört man erst dann auf, wenn das Oelniveau den Rand des Flaschenhalses nahezu erreicht hat und constant bleibt. Ist nach mehrstündigem Brennen das Niveau des Petroleums in B gesunken, so wird bei m Wasser aufgegossen, bis das Oelniveau wieder den früheren Stand eingenommen hat. Wenn durch Aufgiessen von Wasser bei m das Petroleum nicht mehr gehoben wird, ist eine frische Füllung der Lampe vorzunehmen.

Das Petroleum ist in dieser Lampe stets von einer grossen Wassermenge umgeben und wird von demselben abgekühlt, ferner ist der Raum zwischen dem Petroleum und dem Brenner stets nur ein sehr geringer. Es ist somit keine Gelegenheit geboten, dass sich ein explosives Gasgemisch bilden und in grösserer



Fig. 100.

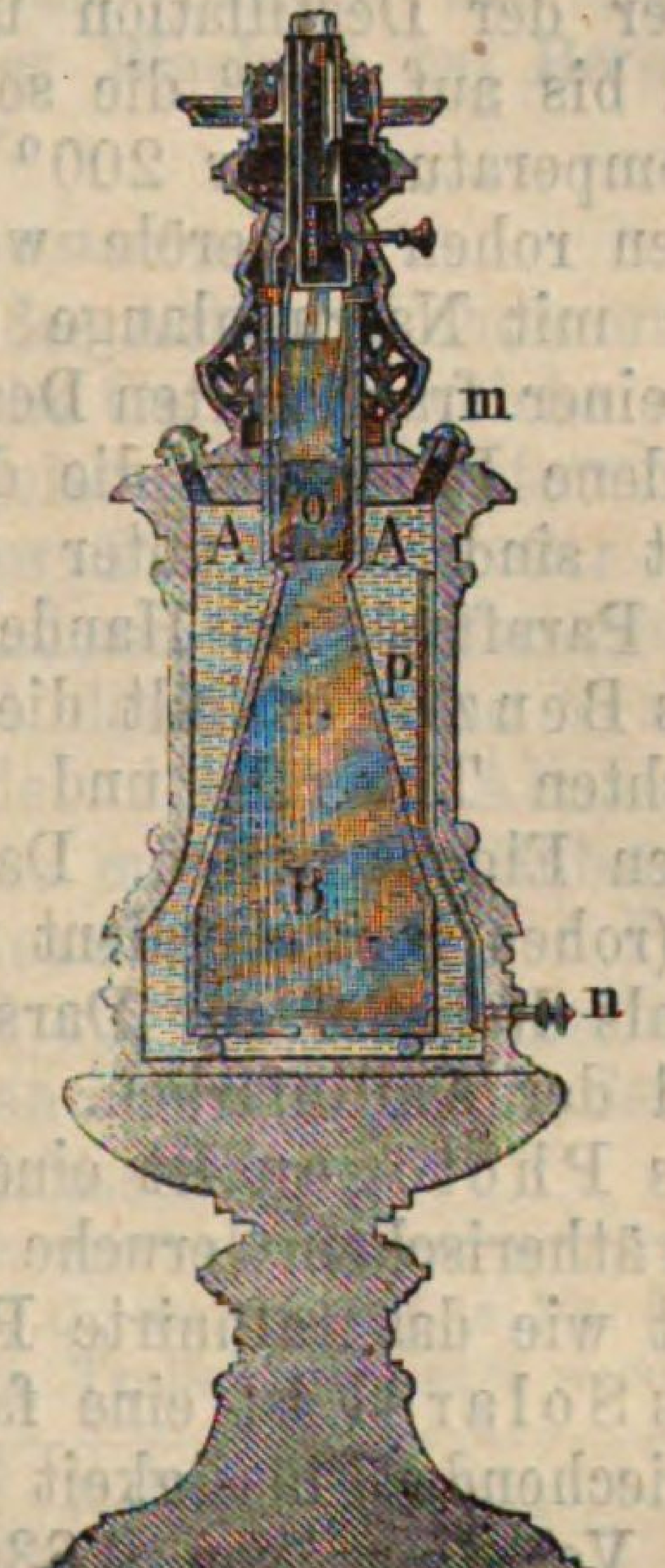



Fig. 101.

**Menge ansammeln kann. Ausserdem sinkt das Oelniveau nur sehr langsam und kann jederzeit auch während des Brennens der Lampe durch Nachfüllen von Wasser bei m auf den normalen Stand gebracht werden. Das Petroleum verbrennt demnach stets unter den günstigsten Bedingungen. Die Lichtflamme ist in Folge dessen schön weiss, selbst bei mehrstündigem Brennen vollständig gleichbleibend und es ist zur Herstellung einer bestimmten Lichtmenge eine geringere Quantität Leuchtmaterial erforderlich als in den gewöhnlichen Lampen. Die Brenndauer der Lampe beträgt je nach der Grösse des Brenners 30 bis 50 Stunden.**

Das Schmieröl oder Paraffinöl enthält die schwerst flüchtigen flüssigen Bestandtheile. Es ist dickflüssig, braun, im reinen Zustande fast farblos, hat ein V.-G. von 0,84—0,94 und wird theils als Schmiermittel, theils zur Leuchtgasbereitung verwendet.

**Theeröle.** Wir haben bereits Seite 181 und 215 das Wesen der trockenen Destillation beleuchtet und gesehen, dass Steinkohlen, Holz, Torf u. s. w. bei Erhitzung unter Luftabschluss sich zerlegen in Gase und Dämpfe, unter Zurücklassung von Kohle; ebenso, dass die Dämpfe nach der Verdichtung stets als zweierlei

Flüssigkeiten, als eine wässerige und als Theer, erscheinen. Der Theer ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen, deren Natur theils von derjenigen der Rohstoffe, theils von der bei der Verkohlung angewandten Temperatur abhängt. Im Allgemeinen besteht er aus drei Gruppen von Körpern, aus der der indifferenten Kohlenwasserstoffe, aus der der organischen Basen und den Säuren. Die Kohlenwasserstoffe scheiden sich wieder nach verschiedenen homologen Reihen, deren Glieder durch die allgemeinen Formeln $C_nH_{2n+2}$, $C_nH_{2n}$ und $C_nH_{2n-6}$ ausgedrückt werden können. Wird der Theer der Destillation unterworfen, so gehen zunächst beim Erhitzen bis auf 200° die sogenannten leichten Theeröle, bei einer Temperatur über 200° die schweren Theeröle über. Die erhaltenen rohen Theeröle werden, ähnlich wie das Steinöl, nacheinander mit Natriumlauge und mit Schwefelsäure behandelt und hierauf einer fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe liefert verschiedene Produkte, die den aus dem Steinöl gewonnenen nahe verwandt sind und unter den Benennungen Benzin, Photogen, Solaröl, Paraffinöl im Handel vorkommen.

Das Benzin enthält die flüchtigsten Produkte der Destillation der leichten Theeröle und hat die oben bei Petroleumäther angegebenen Eigenschaften. Das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Benzin (rohes Benzol) dient wegen seines bedeutenden Gehaltes an Benzol als Rohstoff zur Darstellung des künstlichen Bittermandelöles und der Anilinfarben.

Das Photogen ist eine farblose, sehr dünne Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruche und einem Vol.-Gew. von 0,795—0,805. Es dient wie das raffinirte Petroleum als Leuchtmaterial.

Das Solaröl ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, wenig riechende Flüssigkeit von der Consistenz des Rüböles. Es hat ein Vol.-Gew. von 0,830—0,835, beginnt erst bei 220° zu sieden und wird zur Beleuchtung in eigenen Lampen (Solaröllampen) verbrannt.

**Paraffin.** Das Paraffin ist ein Gemenge der bei gewöhnlicher Temperatur festen Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale und scheidet sich beim Erkalten aus der bei der Rectification des Steinöls und der schweren Theeröle zuletzt übergehenden ölartigen Flüssigkeit ab. Durch starkes Pressen und durch nachherige Behandlung mit Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff oder Erdöläther (Benzin) wird es gereinigt. Auch aus dem in Galizien natürlich vorkommenden Ozokerit oder Erdwachs werden grosse Mengen Paraffin gewonnen.

Das Paraffin ist eine geruch- und geschmacklose, weisse, alabasterartig durchscheinende, krystallinische Substanz. Beim Erwärmen wird es weich und knetbar, schmilzt je nach seiner Abstammung zwischen 45 und 65° und verflüchtigt sich bei etwa 400°, aber nicht ganz ohne Zersetzung. Es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in fast allen flüchtigen und

fetten Oelen und mischt sich in allen Verhältnissen mit Stearinsäure, Wachs, Fetten und Harzen. Von den Säuren wird es nur von Salpetersäure leichter angegriffen und zwar unter Bildung von Bernstein-, Valerian- und Buttersäure.

Das Paraffin wird hauptsächlich zur Anfertigung von Kerzen (Paraffinkerzen) verwendet, zu welchem Behufe es mit 3 bis 15 Proc. Stearinsäure zusammengeschmolzen und in Formen gegossen wird. Es dient ferner als Schmiermittel, zum Conserviren von Fleisch und Holz, zum Wasserdichtmachen der Zeuge, zum Tränken von Gypsgegenständen, statt des S zur Anfertigung feinerer Zündhölzchen, als Ersatz des Wachses bei Bereitung von Pomaden, des Wachspapiers u. s. w.

## Fruchtessenzen.

Die zusammengesetzten Aether des Aethylalkohols und anderer Alkohole besitzen angenehme, liebliche Gerüche, welche an die Gerüche vieler Früchte erinnern und eine weitere Untersuchung hat dargethan, dass das Aroma solcher Früchte in der That von geringen Mengen des einen oder andern jener zusammengesetzten Aetherarten herrührt. Man benützt desshalb diese Verbindungen theils für sich in reinem Zustande, theils in Alkohol gelöst, theils zu zweien und mehreren, sowie mit anderen Substanzen vermischt unter dem Namen Fruchtessenzen in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confitüren und zur Bereitung limonadeartiger Getränke und Liqueure. Wir geben im Nachstehenden die Zusammensetzung einiger solcher Fruchtessenzen:

| Name der Fruchtessenz | Bestandtheile in C.C., welche auf je 100 C.C. Alkohol von 90% Tralles zugesetzt werden | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | In kaltgesätt. alkoholisch. Lösung | | |
| | Aldehyd | Aethylformat | Amylalkohol | Aethylvalerat | Amylvalerat | Aethylbutyrat | Amylbutyrat | Chloroform | Citronenöl | Aethylacetat | Amylacetat | Glycerin | Aethylönanthylat | Methylsalicylat | Salpeteräther | Bernsteins. | Kleesäure | Weinsäure |
| Aepfel | 2 | — | — | — | 10 | — | — | 1 | — | 1 | — | 4 | — | — | 1 | — | 1 | — |
| Ananas | 1 | — | — | — | — | 5 | 10 | 1 | — | — | — | 3 | — | — | — | — | — | — |
| Aprikosen | — | — | 2 | 5 | — | 10 | 1 | 1 | — | — | — | 4 | 1 | — | — | — | — | 1 |
| Birnen | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5 | 10 | 10 | — | — | — | — | — | — |
| Citronen | 2 | — | — | — | — | — | — | 1 | 10 | 10 | — | 5 | — | — | 1 | 1 | — | 10 |
| Erdbeeren | — | 1 | — | — | — | 5 | 2 | — | — | 5 | 3 | 2 | — | 1 | 1 | — | — | — |

## §. 68. Gruppe der Kohlenhydrate.

Unter dem Namen Kohlenhydrate fasst man eine Gruppe indifferenter, aus C, H und O bestehender Verbindungen zusammen, in welchen H und O in demselben Verhältniss enthalten sind, wie im Wasser, und deren allgemeine Formel daher $C_xH_{2n}O_n$ ist. Sie sind sehr allgemein im Pflanzenreich verbreitet, einige kommen aber auch im Thierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Alle sind nicht flüchtig nnd hinterlassen beim Erhitzen unter Entwicklung von Wasser, verschiedenen Gasen und sauren empyreumatischen Stoffen, beträchtliche Mengen Kohle. Sie sind ferner alle fest, und zwar entweder organisirt, krystallisirt oder amorph. Die löslichen dieser Verbindungen besitzen die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls entweder rechts oder links zu drehen; so ist der Traubenzucker rechtsdrehend, der Fruchtzucker linksdrehend. Man bezeichnet die rechtsdrehenden Körper mit dem Zeichen + und die linksdrehenden mit —.

Die chemische Constitution der Kohlenhydrate ist noch nicht genügend erforscht. Die meisten derselben zeigen ein den Alkoholen, Aethern und Aldehyden ähnliches Verhalten. Man theilt sie in drei Gruppen:

| A. Zuckerarten | | | B. Gummiarten | C. Kohlenhydrate mit organisirter Struktur |
|---|---|---|---|---|
| a. gährungsfähig | | b. nicht gährungsfähig | | |
| α. nicht direct gährungsfähig | β. direct gährungsfähig | | | |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$ | $C_6H_{12}O_6$ | $C_6H_{12}O_6$ | $C_6H_{10}O_5$ | $C_6H_{10}O_5$ |
| + Rohrz. | + Traubenz. | — Eucalin | Gummi | + Stärkemehl |
| + Milchz. | — Fruchtz. | — Sorbin | Bassorin | + Glycogen |
| + Melitose | — Galactose | Inosit | + Dextrin | — Inulin |
| + Melezitose | | | | Lichenin |
| + Mycose | | | | Cellulose |
| | | | | Tunicin |

## A. Glycosen oder Zuckerarten.

Unter der Bezeichnung Zucker begreift man eine Anzahl grösstentheils krystallisationsfähiger, mehr oder weniger süssschmeckender Kohlenhydrate, von denen die meisten der geistigen Gährung (siehe S. 588) fähig sind.

### a. Gährungsfähige Zuckerarten.

*α.* Nicht direct gährungsfähige Zuckerarten.

**Rohrzucker** oder **Sacharose**: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, vor Allem ist er im Safte des Zuckerrohrs, dann im Safte mancher Ahornarten, der Runkelrübe, der Mohrrübe u. s. w. enthalten.

Man stellt den Rohrzucker im Grossen meistens aus dem Zuckerrohr und aus Runkelrüben dar; der erstere heisst indischer Zucker oder Colonialzucker, der andere Rübenzucker.

Um aus den Runkelrüben, welche im frischen Zustande ungefähr 12% Zucker enthalten, den Zucker zu gewinnen, werden die Rüben gewaschen, auf der Reibe (einer mit Sägeblättern besetzten hohlen Trommel) in Brei verwandelt und hierauf der Saft durch Auspressen (das Pressverfahren), Ausschleudern (das Centrifugiren) oder Auslaugen (Maceration) des Breies erhalten. Der Saft enthält ausser Zucker noch Eiweissstoffe, Gummi, Fett, Asparagin, Farbstoffe, organische Säuren u s. w. Die meisten dieser Stoffe verändern sich leicht, indem sie zugleich den Rohrzucker allmählig in Frucht- und Traubenzucker umwandeln. Es ist also wichtig, den Saft sogleich zu verarbeiten. Man erhitzt denselben rasch auf 80°, setzt dann eine erfahrungsmässig ausgemittelte Menge Kalkmilch hinzu und erhitzt weiter bis zum Sieden. Hiebei gerinnt zunächst das Eiweiss, dann werden durch den zugesetzten Kalk die organischen Säuren des Saftes und die in Folge seiner sauren Reaction gelösten Salze gefällt und die übrigen so zersetzt, dass nur noch die Alkalien in Lösung bleiben, ferner wird der Farbstoff grösstentheils ausgeschieden. In Lösung verbleiben noch manche Substanzen, namentlich eine stickstoffhaltige Substanz, die sich an der Luft in Folge eines Oxydationsprozesses allmählig dunkel färbt, ferner Kalk (Zuckerkalk oder Calciumsacharat) und Alkalien, schwefel- und salpetersaure Salze, Traubenzucker und dessen Zersetzungsprodukte. Der bei dieser Behandlung, der Läuterung, sich bildende Schlamm wird durch sogenannte Filterpressen vom Safte getrennt und letzterer durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid theilweise saturirt, um den überschüssigen Kalk zu entfernen. Nach Abscheidung des gebildeten Niederschlags wird eine weitere Reinigung des Saftes mittelst Knochenkohle bewirkt. Diese wird in Filtern angewandt, auf welche der Saft noch heiss gebracht wird. Sie bestehen aus mit gekörnter, staubfreier Knochenkohle angefüllten Cylindern von verschiedener Höhe (bis 20′), wodurch der Saft mit Druck hindurchläuft, um an die Kohle namentlich die färbenden Substanzen, sowie einen Theil des Kalkes und der Salze abzugeben. Hierauf wird der Saft (Dünnsaft) in offenen Pfannen oder geschlossenen Apparaten bis auf 25° Baumé abgedampft. Nach dieser Eindickung wird der Saft, der nunmehr Dicksaft heisst, zur Abscheidung des bei derselben gebildeten Niederschlags, des freien Kalkes und des Restes der färbenden Stoffe, zum zweitenmale über Knochenkohle filtrirt und so das Klärsel erhalten. Dasselbe wird bis zu einer Concentration eingedampft, bei welcher es einen Siedepunkt von 120° besitzt. Da bei längerem Sieden, namentlich bei höherer Temperatur, die Zuckerlösung sich merklich verändern und sich ein namhafter An-

theil des Zuckers in unkrystallisirbaren Schleimzucker umwandeln würde, so wird dieses Einkochen in luftverdünntem Raume, in sogenannten Vacuumpfannen vorgenommen.

Die wesentlichen Einrichtungen einer Vacuumpfanne werden durch Fig. 102 erläutert. V ist das Kochgefäss (das Vacuum) von kugelähnlicher Gestalt mit dem cylindrischen Aufsatz oder Dampfdome D, um ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Rohr R führt die Dämpfe nach dem Condensator HC. Die im Vacuum befindliche Flüssigkeit wird mit directem Dampf erhitzt, welcher durch $dd_1$ in die Spirale oder Dampfschlange S strömt, um theilweise condensirt bei $S_1$ abzufliessen. Der eigentliche Boden der Pfanne ist mit einem zweiten b umgeben; in den Zwischenraum kann aus dem Dampfrohr durch $d_2$ Dampf ein-

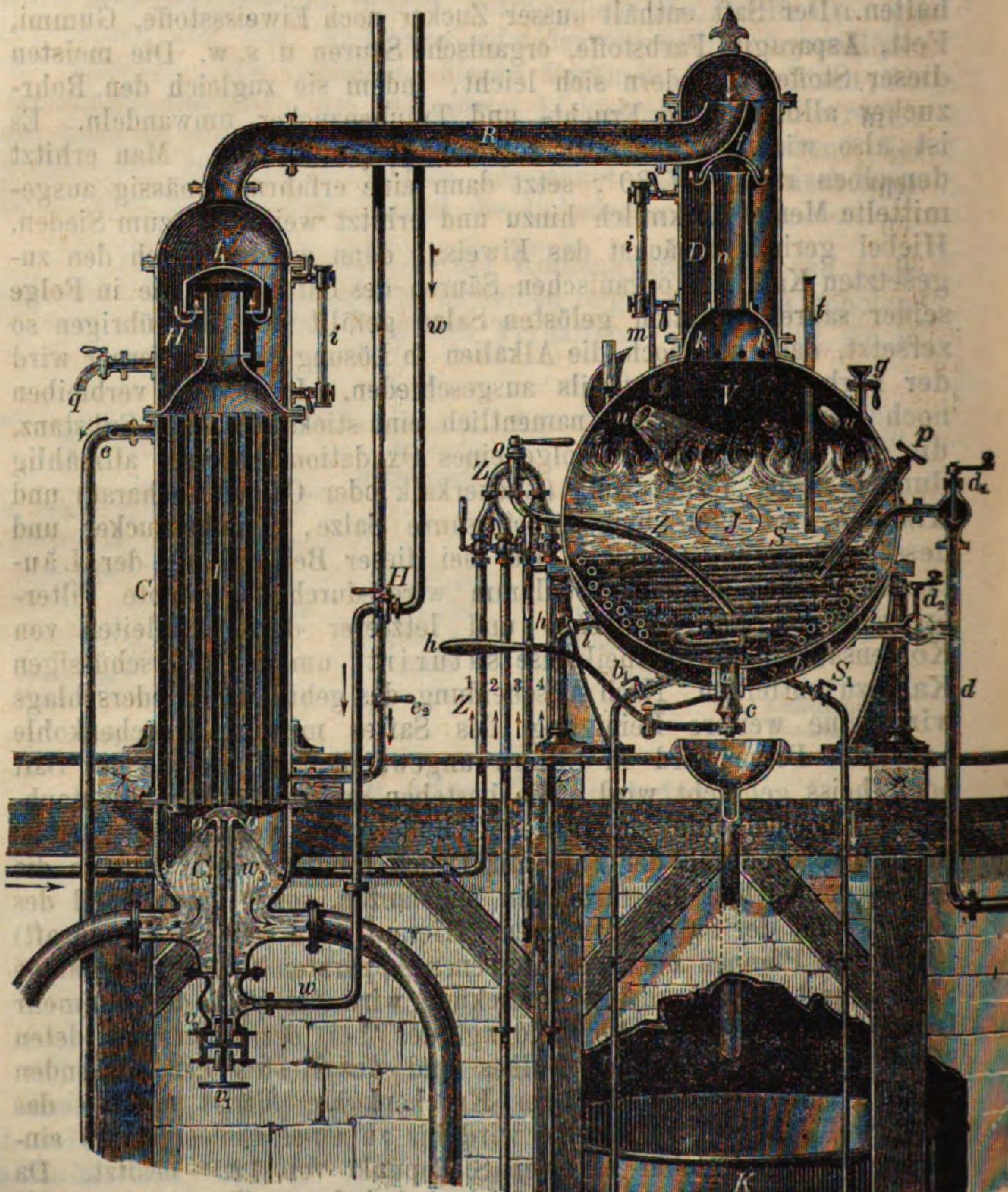



Fig. 102.

gelassen werden, der bei $b_1$ entweicht; l ist ein Lufthahn. Das Füllen der Pfanne mit Klärsel oder auch mit dem von Zeit zu Zeit behufs Reinigung der Pfanne anzuwendenden Wasser erfolgt durch das Rohr Z und die damit communicirenden Röhren $Z^1$, $^2$, $^3$, $^4$ unter Vermittelung der entsprechenden Hähne und des Haupthahns $Z^0$. J ist das Mannloch, g ein Trichter, um zur Vermeidung des Schäumens und Ueberkochens etwas Fett oder Paraffin einzugeben, t ein Thermometer, u u zwei Glasfenster zur Beobachtung der Flüssigkeit, m ein Manometer, p ein Probestecher, um aus dem kochenden Vacuum eine Probe zu nehmen, ohne der Luft Eintritt zu gestatten. Die eingedickte Flüssigkeit kann durch Ansatz a und Oeffnen des Kegelventils c mit Hebel h in Trichter T und nach Gefäss K abgelassen werden. Der im Dampfdom befindliche Cylinder n führt die Dämpfe in der Richtung der Pfeile sichtlich über die Glocke f, welche verhindert, dass die Flüssigkeit nach dem Rohr R übersteigt. Die Löcher k k gestatten der Flüssigkeit den Rückfluss nach V; i ist ein Flüssigkeitsstandanzeiger für D. Die Dämpfe gelangen zuerst nach dem Cylinder H und sind hier durch die Glocke $f_1$ in der Richung der Pfeile zu gehen gezwungen. Diese Vorrichtung verhindert, dass etwa übergekochte Flüssigkeit nach dem Condensator gelange; q ermöglicht den Abzug der angesammelten Flüssigkeit. Der Condensator C besteht aus einer Anzahl Röhren l, l, l, l, welche der Dampf passiren muss, um nach dem Einspritzcondensator $C_1$ zu gelangen. Der Röhrencondensator wird gekühlt durch das aus $e_2$ den Dämpfen entgegenströmende und bei e abziehende Wasser. Die noch unverdichteten Dämpfe treten in den Einspritzcondensator, wo für ihre vollständige Condensation gesorgt ist, indem dort aus dem Rohre w und dem damit communicirenden Rohre $w_1$ beständig kaltes Wasser einströmt.

Wenn das Klärsel die richtige Concentration zeigt, wird es auf die zur Krystallisation geeignete Temperatur gebracht und dann in die umgekehrt gestellten bekannten Hutformen von Thon oder lackirtem Eisenblech gefüllt. In diesen wird die Masse der Krystallisation überlassen, wobei man durch Umrühren die Bildung grösserer Krystalle verhindert. Nach beendigter Krystallisation entfernt man den Stöpsel aus der an der Spitze der Form befindlichen Oeffnung und lässt den nichtkrystallisirten Theil, den grünen Syrup, abtropfen. Der Syrup wird neuerdings eingekocht und wieder auf Formen gefüllt. Der aus diesen Formen abtropfende Syrup liefert beim abermaligen Einkochen eine dritte Krystallisation und zuletzt bleibt ein dicker brauner Syrup, die Melasse, welche nicht krystallisirbar ist. Der so erhaltene Zucker heisst Rohzucker oder Moscovade.

Das zur Darstellung des Zuckers aus Zuckerrohr eingeschlagene Verfahren ist dem im Vorhergehenden beschriebenen ganz ähnlich.

Die verschiedenen Rohzucker werden durch den Process der Raffinade in konsumfähigen Brodzucker verarbeitet. Man löst zu diesem Zwecke den Rohzucker in wenig Wasser, setzt etwas Kalkmilch, sowie Knochenkohle und Ochsenblut zu, und erhitzt bis zum Kochen. Es gerinnt nun das Eiweiss des Blutes und schliesst die trübenden Theilchen ein, so dass die Zuckerlösung klar wird. Dieselbe wird dann durch Knochenkohle filtrirt, um sie vollständig zu entfärben, in Vacuumpfannen bis zur Krystallisation eingedampft, in Formen gefüllt und nach dem Erkalten

abtropfen gelassen. Der letzte Rest des den Zuckerkrystallen anhaftenden (gefärbten) Syrups wird durch das *Decken* entfernt, welches darin besteht, dass man oben auf den Zucker eine concentrirte farblose Zuckerlösung giesst. Diese nimmt keinen krystallisirten Zucker, wohl aber den gefärbten Syrup auf und fliesst mit diesem aus der Form ab. Um das Decken des Zuckers möglichst schnell zu bewerkstelligen, wendet man die sog. Nutschapparate an, d. h. man stellt die Spitze der gefüllten Form in conische Ansätze, welche sich auf einem kupfernen Rohr befinden. Dieses wird luftleer gepumpt und so der Syrup oder die als Deckmittel angewandte Zuckerlösung in Folge des Luftdruckes durch den Zucker getrieben. Der gedeckte Zucker wird aus der Form genommen und getrocknet. Dieses erste Produkt heisst *Raffinade*. Der aus den Broden ablaufende Syrup wird verkocht und daraus unreinere Zuckersorten: *Melis*, *Lumpen*, *Farina* u. s. w. dargestellt. Bei dieser Reinigung erhält man schliesslich wieder eine unkrystallisirbare Mutterlauge, die *Melasse*. Will man den Zucker in regelmässigen Krystallen haben (*Kandiszucker*), so bringt man die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung in kupferne Töpfe, in welchen Fäden von einer Wand zur andern gespannt sind. Die Krystalle, welche sich an diese Fäden und an die Wand der Töpfe absetzen, werden von der Mutterlauge getrennt und dann getrocknet.

Die bei der Rohzuckerfabrikation aus Zuckerrohr und bei der Raffination des Rohzuckers erhaltene Melasse wird als *gemeiner*, *schwarzer* oder *holländischer Syrup* zum Versüssen der Speisen und Getränke gebraucht, oder zur Fabrikation von Rum verwendet. Die bei der Rohzuckerfabrikation aus Rüben fallende Melasse hat einen sehr unangenehmen Geschmack und Geruch und wird deshalb nur als Viehfutter oder zur Erzeugung von Branntwein benutzt.

Der Rohrzucker krystallisirt in monoklinen Prismen, welche beim Zerreiben im Dunkeln leuchten. Er schmeckt rein süss, ist in allen Verhältnissen in kochendem Wasser löslich, sehr löslich auch in kaltem ($\frac{300}{100}$ bei 20°), schwer löslich in verdünntem Alkohol und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Bei 160° schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen, glasartigen Masse, dem *Gerstenzucker*, erstarrt. Der Gerstenzucker wird nach einiger Zeit wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Erwärmt man den Zucker stärker (bis auf 220°), so verwandelt er sich unter Verlust von zwei Molecülen Wasser in *Caramel*: $C_{12}H_{18}O_9$, eine poröse Masse, die nicht süss schmeckt, sich nicht wieder in Zucker zurückführen lässt und nicht gährungsfähig ist.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, durch längeres Kochen mit Wasser, durch verdünnte Säuren, sowie durch Einwirkung von Hefe verwandelt er sich aber unter Aufnahme von

Wasser in modificirten Rohrzucker oder Invertzucker, ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker, um, welche beide gährungsfähig sind:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Rohrzucker. Wasser. Traubenzucker. Fruchtzucker.

Die Fettsäuren, als Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure verbinden sich bei 120° mit dem Zucker, indem Verbindungen entstehen, welche den zusammengesetzten Aethern analog sind; unter gleichen Bedingungen verbindet sich auch die Weinsäure mit dem Zucker. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker rasch und es entstehen hiebei Ameisensäure und Schwefligsäureanhydrid. Salpetersäure führt ihn je nach der Dauer der Einwirkung und Concentration der Säure entweder in Zuckersäure oder Oxalsäure über. Bringt man Zucker in ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, so entsteht der Salpetersäureäther $C_{12}H_{18}O_7(NO_3)'_4$ welcher Nitrosacharose genannt wird, eine amorphe Masse, die wie Nitromannit durch Stoss explodirt.

Mit Basen geht der Zucker Verbindungen ein, welche man Sacharate nennt. So löst sich Kalk in grosser Menge in einer Rohrzuckerlösung auf, wobei eine Verbindung entsteht, deren Formel: $CaC_{12}H_{22}O_{12}$ ist. Die Lösung trübt sich beim Kochen, indem eine basische Verbindung $Ca_3C_{12}H_{22}O_{14}$ sich abscheidet, während Zucker in der Flüssigkeit bleibt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf, indem die erste Verbindung neuerdings wieder hergestellt wird. Auch mit Baryt bildet der Zucker ähnliche Verbindungen. Alle diese Sacharate zerfallen mit Kohlensäureanhydrid in Carbonat und unveränderten Rohrzucker. Alkalien verändern beim Erwärmen Rohrzucker nur träge und allmählig. Mit Natrium-, Kalium- und Calciumchlorid verbindet sich Rohrzucker zu sehr zerfliesslichen, salzartigen Körpern, die ungemein schwierig krystallisiren und namhafte Mengen Rohrzucker am Auskrystallisiren zu hindern im Stande sind und dadurch namentlich bei der Runkelrübenzuckerfabrikation einen bedeutenden Verlust an Zucker herbeiführen. Rohrzucker reducirt beim Erwärmen Silber und Goldlösungen; aus einer alkalischen Lösung eines Kupfersalzes scheidet er in der Kälte kein Kupferoxydul ab, wohl aber bei längerem Kochen.

Die ausgedehnte Anwendung des Rohrzuckers zum Versüssen unserer Speisen und Getränke ist allgemein bekannt. Concentrirte Zuckerlösung schützt die mit ihr durchtränkten Gegenstände, wie z. B. Früchte, vor dem Verderben und dient deshalb zum Conserviren derselben. Caramel wird unter dem Namen gebrannter Zucker zum Färben von Liqueuren, Essig, Spiritus u. s. w. gebraucht.

Es sind im Pflanzenreiche noch mehrere nicht direct gährungsfähige, krystallisirbare Zuckerarten gefunden worden, die dem Rohrzucker analog zu-

sammengestetzt sind und nur in einzelnen Eigenschaften von demselben abweichen. Es sind dies folgende: Melitose findet sich in der australischen Manna, welche aus Eucalyptusarten ausschwitzt, Melezitose kommt in der Manna von Briancon, welche von Pinus Larix abstammt, vor, Mycose oder Trehalose findet sich im Mutterkorne und in der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe.

**Milchzucker** oder **Lactose**: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot aq$. Der Milchzucker kommt ausschliesslich in der Milch der Säugethiere vor. Man gewinnt ihn in grossen Mengen in den Käsereien als Nebenprodukt, indem man die Molken, die nach der Abscheidung von Käsestoff und Fett aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation eindampft.

Der Milchzucker bildet weisse, harte, rhombische Krystalle, welche 1 Molecül Krystallwasser enthalten, welches bei 140° entweicht. Er schmeckt nur wenig süss, löst sich leicht in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche nicht die syrupartige Consistenz der concentrirten Lösungen des Rohr- und Traubenzuckers besitzt. Durch Hefe wird er nicht direct in Gährung versetzt; bringt man eine Milchzuckerlösung mit einer grösseren Menge von Hefe zusammen, so tritt erst nach längerer Zeit Gährung ein. Unter dem Einfluss von Käsestoff geht er in Milchsäuregährung über, worauf das Sauerwerden der Milch beruht. Erhitzt man Milchzucker mit verdünnten Säuren, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in Galactose, ein dem Traubenzucker ähnlicher Körper, welcher direct gährungsfähig ist. Mit Salpetersäure oxydirt, geht der Milchzucker in Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure über. Mit Basen bildet er Sacharate und aus einer alkalischen Lösung eines Kupfersalzes scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul aus.

### β. Direct gährungsfähige Zuckerarten.

**Traubenzucker** oder **Glucose**: $C_6H_{12}O_6$, auch Dextrose, Stärkezucker, Krümmelzucker, Harnzucker genannt, findet sich in dem Safte vieler Früchte: der Weintrauben, Feigen, Pflaumen, Kirschen, Birnen u. s. w., im Honig, ferner im thierischen Organismus im Blute, in der Leber etc. und als Krankheitsprodukt im Harne des Harnruhrkranken.

Der Traubenzucker kann künstlich aus den meisten Kohlenhydraten dargestellt werden; aus Cellulose und Gummi durch Behandlung mit verdünnten Säuren; aus Stärke und Dextrin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Diastase, einer Substanz, die sich beim Keimen der Getreidearten bildet; aus den meisten anderen Zuckerarten durch die Einwirkung von verdünnten Säuren. Fabrikmässig wird er aus Stärke bereitet, indem man die Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Proc.) so lange kocht, bis die Flüssigkeit durch Jod nicht mehr gebläut und durch Alkohol nicht mehr gefällt wird, worauf man die Schwefelsäure durch Kreide neutralisirt, die von dem entstandenen

Calciumsulfat abgezogene Lösung über Knochenkohle filtrirt, zur Consistenz eines steifen Syrups abdampft und nochmals über Knochenkohle filtrirt. Der so erhaltene Syrup wird entweder als Stärkesyrup verkauft oder bis zur Krystallisation abgedampft, wobei sich der Zucker als körnig-krümelige Masse abscheidet. Wird dieselbe bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und dann die Masse erkalten gelassen, so erstarrt dieselbe zu harten, dichten, krystallinisch körnigen Broden.

Der Traubenzucker krystallisirt selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen, krümeligen Massen, die aus kleinen rhombischen Tafeln bestehen, welche die Formel $C_6H_{12}O_6 + aq.$ haben. Er schmeckt weniger süss wie Rohrzucker, löst sich in $1^1/_3$ Th. kalten Wassers, ist also weniger löslich in Wasser wie Rohrzucker, dagegen leichter löslich wie dieser in verdünntem Alkohol. Bei 86° schmilzt er unter Abgabe des Krystallwassers; bei 170°, wo, wie erwähnt, der Rohrzucker unverändert bleibt, geht der Traubenzucker in Glycosan: $C_6H_{10}O_5$, und bei stärkerem Erhitzen in Caramel über. Mit Basen geht der Traubenzucker ähnliche, aber wenig beständige Verbindungen ein wie der Rohrzucker. Erhitzt man eine Traubenzuckerlösung mit Aetzkali oder Kalk, so bräunt sich dieselbe und wird schliesslich ganz schwarz. Der Traubenzucker oxydirt leicht und wirkt deshalb reducirend; so fällt er aus Silberlösungen metallisches Silber; ist die Lösung durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht, so setzt sich das Silber an den Gefässwänden als spiegelnde Fläche ab. Aus alkalischen Kupferlösungen scheidet er schon in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen rothes Kupferoxydul ab. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird der Traubenzucker in humusartige Produkte verwandelt, mit concentrirter Schwefelsäure bildet er Zuckerschwefelsäure. Salpetersäure führt ihn in Zuckersäure und Oxalsäure über. In Berührung mit Hefe wird derselbe in Gährung versetzt und verwandelt sich in Alkohol und Kohlensäureanhydrid:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Man benützt den Traubenzucker zum Verstärken von zuckerarmem Weinmost (Gallisiren des Weines) und zum Erzeugen künstlicher Weine.

**Fruchtzucker**: $C_6H_{12}O_6$, auch Schleimzucker, Levulose genannt, findet sich neben dem Traubenzucker im Honig, in dem Safte der reifen Früchte und in der durch Einwirkung verdünnter Säuren veränderten Rohrzuckerlösung. Man stellt ihn aus letzterer Lösung dar, indem man dieselbe mit Kalk zusammenreibt, den Brei stark auspresst, um die flüssige Kalkverbindung des Traubenzuckers zu entfernen und den festen trocknen Rückstand, der aus der Kalkverbindung des Fruchtzuckers besteht, mit Oxalsäure zersetzt. Dampft man die vom Calciumoxalat abfiltrirte Flüssigkeit

ein, so erhält man eine glasartige amorphe, zerfliessliche Masse. Der Fruchtzucker ist sehr süss, löst sich leichter in Wasser und Alkohol als der Traubenzucker, verhält sich gegen alkalische Kupferlösung wie der letztere, weicht aber dadurch von ihm ab, dass er unkrystallisirbar ist und die Polarisationsebene nach links ablenkt.

**Galactose** ist eine mit Traubenzucker isomere Zuckerart, welche aus Milchzucker durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, gleich dem letzteren mit Salpetersäure Schleimsäure liefert und in kleinen tafelförmigen Krystallen erhalten werden kann.

**Invertzucker**. Wie bereits bemerkt, geht der Rohrzucker in Berührung mit verdünnten Säuren in Invertzucker, ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Traubenzucker und Fruchtzucker, über. Der auf diese Weise entstehende Zucker ist mit demjenigen identisch, welcher im Honig und den sauren Früchten vorkommt. Er ist unkrystallinisch und da sich das Polarisationsvermögen der beiden Zuckerarten aufhebt, optisch unwirksam.

**Sacharimetrie.** Um Rohrzucker vom Traubenzucker zu unterscheiden, schlägt man die folgenden Methoden ein:

Man übergiesst ein Stückchen des Zuckers mit concentrirter Schwefelsäure. Der Rohrzucker wird bei gelindem Erwärmen schwarz und verkohlt; der Traubenzucker dagegen geht in Zuckerschwefelsäure über und wird nicht geschwärzt. Man kocht die Zuckerlösung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd: eine braune Färbung thut die Gegenwart des Traubenzuckers dar. Man bringt zu der Zuckerlösung eine alkalische Lösung von Kaliumkupfertartrat (siehe unten). Dieses Reagens wird erst bei längerem Kochen von Rohrzucker verändert, während Traubenzucker und Invertzucker schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen daraus rothes Kupferoxydul fällen.

Zur Ermittelung des Zuckergehaltes von Lösungen wendet man dreierlei Methoden an: die aräometrische, die optische und die chemische Probe.

Die aräometrische Probe besteht in der Bestimmnng des Vol.-Gew. der Zuckerlösungen mittelst eigens zu diesem Zwecke construirter Aräometer: sogenannter Sacharimeter. Sie eignet sich vorzüglich nur für reine Zuckerlösungen.

Die optische Probe gründet sich auf die Erfahrung, dass der Rohrzucker und Traubenzucker in Lösung einen polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenken und dass das Drehungsvermögen der Lösung ihrem Zuckergehalt proportional ist. Ist demnach der Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, bekannt, so kennt man auch den Gehalt der Lösung an Zucker. Die Messung des Drehungswinkels wird gewöhnlich mittelst des Soleil-Ventzke'schen Polarimeters ausgeführt.

Unter den chemischen Proben ist die Fehling'sche Probe die wichtigste. Sie beruht darauf, dass Traubenzucker aus alkalischen Kupferlösungen Kupferoxydul ausscheidet. Eine hierzu geeignete Kupferlösung bereitet man sich aus 40 Grm. krystallisirtem Nartriumcarbonat, 40 Grm. saurem Kaliumtartrat (Weinstein), 30 Grm. Aetzkali und 300 C.C. Wasser, die man bis zum Kochen erhitzt; ebenso bereitet man sich eine Lösung aus 20 Grm. Kupfervitriol in 120 C.C. Wasser und fügt diese Lösung allmählig der alkalischen Lösung zu. Andererseits stellt man sich eine Normallösung von Traubenzucker dar, indem man 5 Grm. trockenen weissen Candiszucker in der vierfachen Menge Wassers löst, die Lösung mit 3 Tropfen Schwefelsäure versetzt, einige Minuten kocht und mit so viel Wasser verdünnt, dass das Ganze 1000 C.C. beträgt. Man erhitzt nun 10 C.C. der alkalischen Kupferlösung, die man zuvor mit 40 C.C.

Wasser verdünnt hat, bis zum Sieden und setzt aus einer Bürette so lange Normalzuckerlösung zu, bis die über dem Niederschlage von Kupferoxydul stehende Flüssigkeit eben ihre blaue Farbe völlig verloren hat und erfährt so die zur Zersetzung der angewendeten Kupferlösung nöthig gewesene Zuckerlösung. Die Kupferlösung wird hierauf mit soviel Wasser verdünnt, dass 10 ccm. derselben 10 ccm. Normalzuckerlösung, d. h. 0,05 g. Traubenzucker entsprechen.

Will man den Zuckergehalt von Flüssigkeiten, welche Rohrzucker enthalten, bestimmen, so muss man diesen vorher durch Kochen mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Invertzucker verwandeln.

Hat man die Aufgabe, nach derselben Methode ein Gemenge von Rohrzucker und einem anderen, reducirenden Zucker zu analysiren, so hat man in der Differenz die Quantität des in der Flüssigkeit enthaltenen Rohrzuckers.

Will man eine Milchzuckerlösung nach dieser Methode bestimmen, so ist zu bemerken, dass bei Mengen von Milchzucker und Traubenzucker, welche das gleiche Gewicht C enthalten, durch Milchzucker weniger Kupferoxyd reducirt wird, als durch Traubenzucker. Die reducirenden Mengen stehen im Verhältniss von 7 : 10.

### b. Nicht gährungsfähige Zuckerarten.

**Sorbin**: $C_6H_{12}O_6$, ist im Safte der Vogelbeeren enthalten. Es krystallisirt in farblosen rhombischen Octaëdern, schmeckt süss und ist leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich.

**Inosit**: $C_6H_{12}O_6$, findet sich im Muskelfleisch, im Lungengewebe, im Gehirn und in den unreifen Früchten der Leguminosen. Er krystallisirt mit 2 Mol. Wasser meist in blumenkohlartigen Massen, die süss schmecken.

**Eucalin**: $C_6H_{12}O_6$, entsteht durch Gährung der Melitose und stellt einen schwach süss schmeckenden Syrup dar.

## B. Gummiarten.

Unter dem Namen Gummi fasst man eine Anzahl von Kohlenhydraten zusammen, welche amorph sind, sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen, oder damit aufquellen, aus ihren wässrigen Lösungen durch Alkohol gefällt werden und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergehen.

**Arabisches Gummi** oder **Arabin**: $C_6H_{10}O_5$, die bekannteste unter den Gummiarten, fliesst aus mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden Acaciaarten freiwillig aus. Es bildet je nach der Reinheit weisse oder gelbe bis braune Massen von glasähnlichem Glanze und muschligem Bruche, welche sich leicht und vollständig in Wasser zu einer sauer reagirenden klebrigen Flüssigkeit von fadem Geschmack lösen. Es besteht aus den Calcium- und Kaliumsalzen der Gummisäure. Man erhält dieselbe als weisse amorphe Masse, wenn man zu einer Lösung des arabischen Gummis Salzsäure setzt und dann mit Alkohol fällt.

Das arabische Gummi wird wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung häufig benutzt, um Papier etc. zusammenzuleimen oder auch um pulverige Körper in eine zusammenhängende Masse zu verwandeln (Pastellfarben, Räucherkerzen etc.); die Lösung

hat ferner eine dicke Consistenz und hält fein vertheilte Körper suspendirt, desshalb findet das Gummi Anwendung zur Bereitung der gewöhnlichen Dinte, in den Druckereien als Verdickungsmittel der Farben und Beizen, endlich dient es als Heilmittel, als Appreturmittel u. s. w.

**Pflanzenschleim** oder **Bassorin**: $C_6H_{10}O_5$, ist der wesentliche Bestandtheil des Traganthgummis, welches in weissen bis gelblichen Körnern oder bandförmig gewundenen Stücken in den Handel kommt und aus einigen im Orient vorkommenden Astragalusarten ausfliesst, ferner des Bassoragummis, eines von einigen Acaciaarten abstammenden Gummis. Er verhält sich in vielen Beziehungen wie Gummi, unterscheidet sich aber von letzterem durch seine Unlöslichkeit in Wasser, indem er darin nur zu einer trüben und klebrigen, dem Stärkekleister ähnlichen Flüssigkeit aufquillt.

Der Pflanzenschleim enthält immer eine namhafte Menge unorganischer Salze, besonders Calciumphosphat, welche seine Verschiedenheit von Gummi zu bedingen scheinen; wenigstens erhält man durch Beseitigung der Salze aus dem Pflanzenschleim mittelst Salzsäure einen Körper, dessen Eigenschaften mit jenen des Gummis übereinstimmen.

Kleinere Mengen von Pflanzenschleim finden sich fast in jeder Pflanze; besonders reichhaltig sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. So der Flohsamen, Leinsamen, die Quittenkerne, die Wurzeln von Eibisch, die Knollen mehrerer Orchideen, Carragheen (eine gelblich-weisse Meeresalge) u. s. w. Oft treten Gemenge von Gummi und Pflanzenschleim auf. So ist z. B. das aus den Kirsch- und Pflaumenbäumen ausfliessende Kirschgummi (Cerasin) ein solches Gemenge und daher nur zum Theil in Wasser löslich.

Man benutzt den Traganthgummi und die an Pflanzenschleim reichen Pflanzen und Pflanzentheile in der Technik als Kleb-, Steifungs- und Verdickungsmittel und in der Medicin zur Bereitung schleimiger, einhüllend und suspendirend wirkender Decocte.

**Dextrin** oder **Stärkegummi**: $C_6H_{10}O_5$. Das Stärkemehl geht beim Erhitzen auf 160° in Dextrin über. Feuchtet man die Stärke mit Wasser, welches mit etwa 2 Proc. Salpetersäure versetzt ist, an, so findet diese Umwandlung schon bei 110° statt. Man pflegt dieses Verhalten zur Darstellung des Dextrins im Grossen zu benutzen. Auch durch Einwirkung von Diastase auf Stärke wird Dextrin erzeugt. Man setzt zu warmem Stärkekleister einen wässrigen Malzaufguss und erwärmt so lange auf 60 bis 70° bis der Kleister dünnflüssig und durchsichtig geworden ist und erhitzt hierauf rasch zum Kochen. Durch die Einwirkung des Diastas wird die Stärke in ein Gemisch von Dextrin und Traubenzucker verwandelt und durch das Kochen die Wirkung des Diastas aufgehoben und da-

durch die weitere Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker verhindert. Kocht man nicht, so verwandelt sich das Dextrin allmählig vollständig in Zucker.

Das Dextrin bildet eine farblose oder gelbliche gummiartige Masse, die sich in Wasser zu einem Schleim löst. Durch Jod wird es nicht gefärbt. Setzt man zu einer Dextrinlösung etwas Kaliumhydroxyd, dann einige Tropfen einer verdünnten Kupfersulfatlösung, so wird das Gemenge weiss und setzt, auf 85° erhitzt, Kupferoxydul ab. Durch diese Reaction unterscheidet sich das Dextrin von dem Gummi, mit dem es sonst übereinstimmt. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt und billiger zu stehen kommt, so wird es häufig anstatt diesen angewendet.

## C. Kohlenhydrate mit organisirter Structur.

Die Molecularformel der organisirten Kohlenhydrate ist nicht sicher festgestellt; die einfachste Formel, welche die Zusammensetzung derselben ausdrückt, ist die des ersten Anhydrids des Traubenzuckers; $C_6H_{10}O_5$, aber jedenfalls ist ihre Molecularformel ein Vielfaches der vorhergehenden.

**Stärke** oder **Stärkemehl**: $C_6H_{10}O_5$ oder $(C_6H_{10}O_5)_n$. Diese im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanz findet sich stets in den Zellen eingelagert, hauptsächlich in den Samen und Wurzeln der Pflanzen.

Man gewinnt die Stärke fast nur aus Kartoffeln (14—25%), Weizen (50—70%) und Reis (70—75%).

Um aus Kartoffeln Stärke darzustellen, werden dieselben auf Reibmaschinen, wie sie in der Rübenzuckerfabrikation angewendet werden, zerrieben, wodurch die Zellen, welche die Stärke enthalten, zerrissen werden. Der erhaltene Brei wird nun auf Siebvorrichtungen der verschiedensten Art mit Hilfe von Bürsten etc. und auffliessendem Wasser ausgewaschen. Der Faserstoff der Zellen bleibt zurück, während die Stärke durch die Maschen des Drahtnetzes geht und mit dem Wasser in grosse Botticbe fliesst, worin sich dieselbe bald in dichter, fester Schicht zu Boden setzt. Die obere Schicht ist grau und wird entfernt, die untere weisse Schicht theils durch Abtropfen, theils mittelst Gypsplatten oder vortheilhafter durch Ausschleudern vom grössten Theil des Wassers befreit und dann auf Horden in Trockenstuben bis auf ungefähr 15 Proc. Wassergehalt vollends getrocknet. Der beim Auswaschen der Kartoffeln in den Sieben bleibende Rückstand, sowie das eiweisshaltige Auswaschwasser werden als Viehfutter benützt.

Die Fabrikation der Stärke aus Weizen, in welchem sich ausser Stärkemehl namentlich Kleber, ein mit Wasser eine zähe

Masse bildender stickstoffhaltiger Körper, findet, kann so eingerichtet werden, dass ein grosser Theil des Klebers als Nebenprodukt fällt (neueres Verfahren), oder auch so, dass derselbe gänzlich verloren geht (älteres Verfahren).

Nach dem neueren Verfahren macht man Weizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig an und wäscht diesen auf feinen Sieben mit Wasser aus. Der Kleber bleibt zurück und kann, mit Mehl angerührt, zu Suppennudeln und ähnlichen Nahrungsmitteln verarbeitet werden. Aus dem erhaltenen Stärkemehl haltenden Wasser setzt sich nach einiger Zeit die Stärke als weisses Mehl ab. Dieses Stärkemehl enthält aber noch eine geringe Menge Kleber, welche man dadurch entfernt, dass man die Stärke mit Wasser und etwas Sauerwasser (Wasser von einer früheren Operation herrührend) anrührt und sich selbst überlässt. Bei der alsbald eintretenden sauren Gährung entsteht Milchsäure und Essigsäure, welche den Kleber auflösen. Die so vom Kleber befreite Stärke wird mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach dem älteren Verfahren werden die ganzen Körner oder die geschrottene Frucht mit Sauerwasser eingeweicht und alsdann der Gährung überlassen. Die hiebei entstehenden Säuren wirken auf den Kleber theils lösend, theils lockernd ein, so dass derselbe, kurz ehe er in Fäulniss übergeht, in einen flüssigen Zustand kommt, in welchem er sich in der sauren Flüssigkeit vollkommen vertheilt. Die Masse wird alsdann in hanfene Säcke eingefüllt und unter Wasser ausgetreten oder vortheilhafter in siebartig durchlöcherten Waschtrommeln ausgewaschen. Die Stärke wird nun in der oben angegebenen Weise gereinigt und getrocknet. Die Rückstände, aus Hülsen, erweichtem sauren Kleber und Keimen bestehend, werden als Schweinfutter benützt.

Betrachtet man das Stärkemehl unter dem Mikroskop, so erscheint es in kleinen, theils kugeligen, theils ovalen oder stumpfeckigen Körnern, die aus concentrischen, zwiebelschalenartig übereinander gelagerten Schichten bestehen. Das Centrum des Kornes wird gewöhnlich aus einem lufterfüllten Hohlraum gebildet, um den die einzelnen Schichten gelagert erscheinen. Grösse und Gestalt dieser Körner ist bei den verschiedenen Stärkemehlarten sehr verschieden, so dass man schon hieraus nicht selten den Ursprung einer Stärkemehlsorte erkennen kann.

Die Kartoffelstärke (Figur 103) hat die Form eiförmiger Kügelchen, glänzt in der Sonne, fühlt sich hart an und hat immer eine mehr pulvrige als klumprige Beschaffenheit. Die Weizenstärke (Fig. 104) dagegen besteht aus glanzlosen, linsenförmigen grösseren und zahlreichen kleineren Körnchen, denen keine von den dazwischen liegenden Grössen beigemischt sind. Die Körner hängen sich im feuchten Zustande gerne aneinander, weshalb die im Handel vor-

Fig. 103.

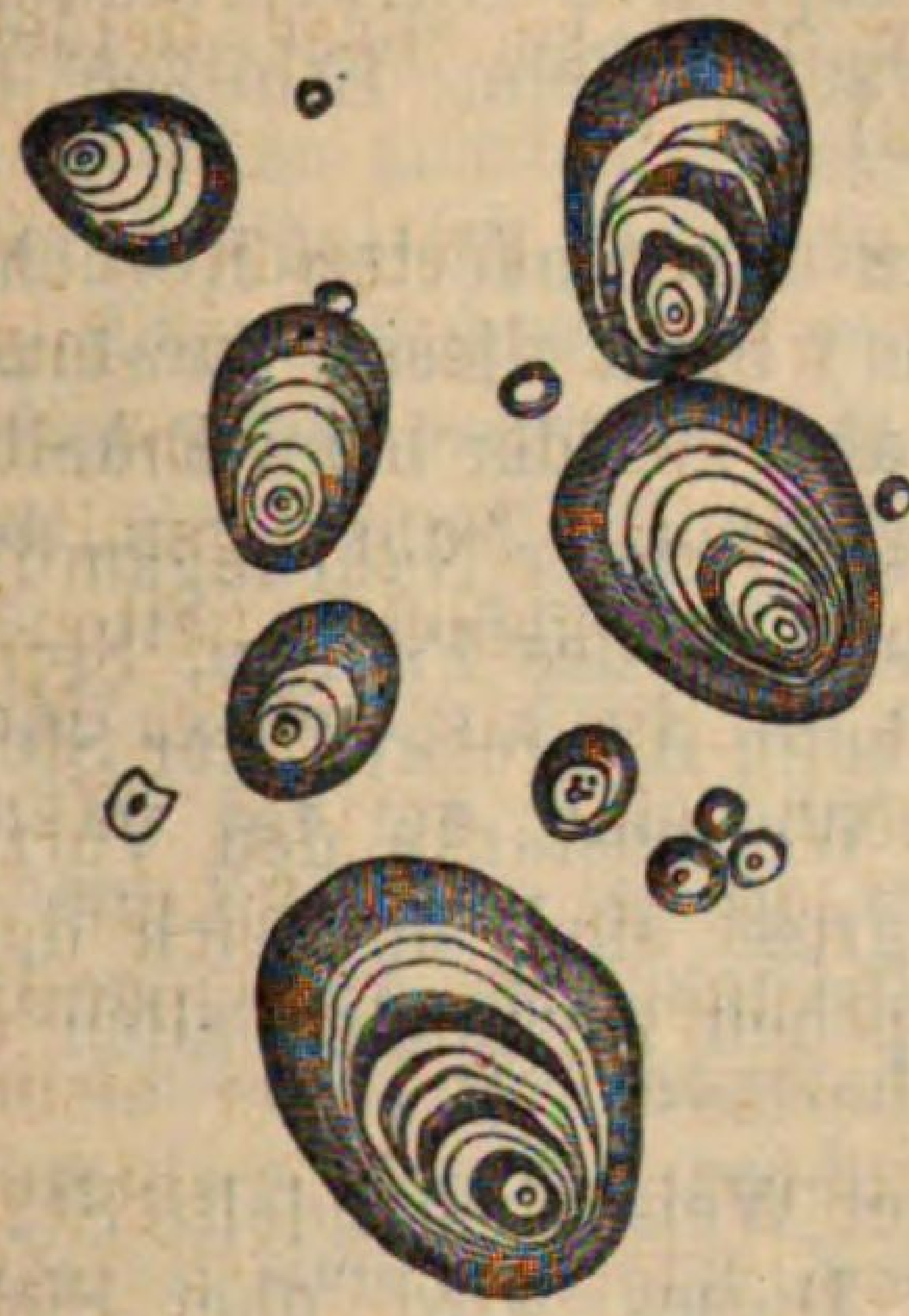
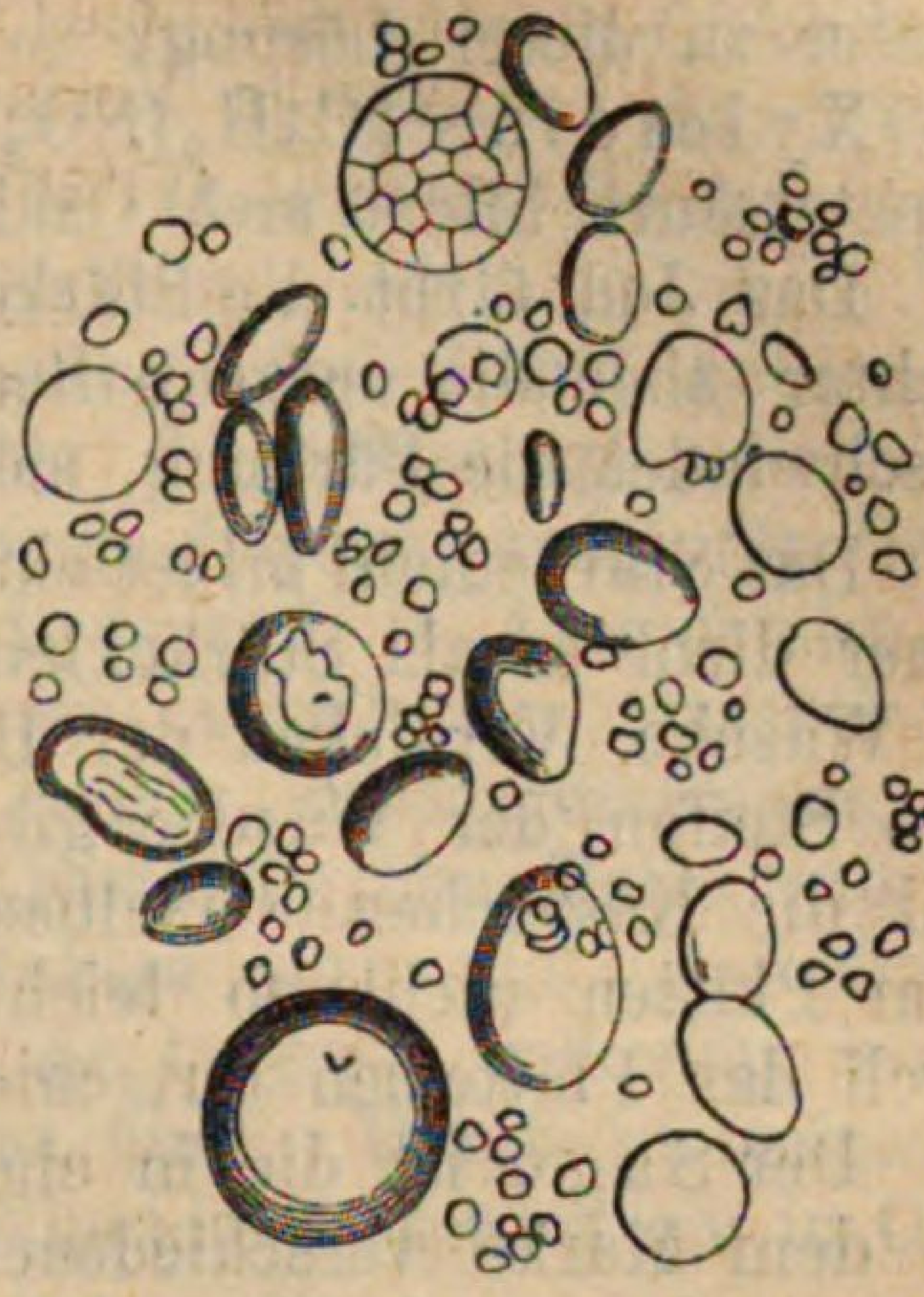


Fig. 104.



kommende Weizenstärke immer zu lockeren Klumpen zusammengebacken ist. Zu Pulver zerrieben ist sie unter dem Namen Puder bekannt.

Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Rührt man Stärke mit Wasser zu einem dünnen Brei an, giesst diesen in kochendes Wasser und kocht noch kurze Zeit, so erhält man eine dicke, gallertartige Masse, den sogenannten Kleister. Die Stärkekörner saugen hiebei Wasser ein und schwellen dadurch so auf, dass die einzelnen Schichten derselben zerplatzen. Beim Kochen stärkemehlhaltiger Nahrungsmittel, wie Reis, Gries, Bohnen etc. erleiden die Körner eine ganz ähnliche Veränderung, und erklärt sich dadurch das starke Aufquellen dieser Nahrungsstoffe, wenn sie mit Wasser gekocht werden. Der Kleister von Weizenstärke ist dicker und trüber und besitzt grössere Haltbarkeit als der von Kartoffelstärke. Kocht man den Kleister längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser, so werden die einzelnen Theilchen der Stärke so fein vertheilt, dass sie durch das Filter gehen.

Erhitzt man Stärkemehl bis auf 160°, so verwandelt es sich, wie schon oben erwähnt wurde, in Dextrin. Gewisse in Zersetzung befindliche Eiweisskörper, die man Fermente oder Gährungserreger nennt, wie z. B. die Diastase, bewirken, wenn sie mit Stärke und Wasser einer Temperatur von 70° ausgesetzt werden, dass erstere Wasser aufnimmt und sich in Dextrin und Traubenzucker spaltet. Verdünnte Schwefelsäure, sowie einige thierische Flüssigkeiten, Speichel und Magensaft, haben eine ganz ähnliche Wirkung. Concentrirte Schwefelsäure löst Stärkemehl in der Kälte auf und bildet Stärkemehlschwefelsäure, welche die Elemente der beiden Substanzen weniger einem oder mehreren Molecülen Wasser enthält. Von höchst

concentrirter Salpetersäure wird es ebenfalls aufgelöst; setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt eine explosive Nitroverbindung, das Xyloïdin: $[C_6H_9(NO_2)'O_5]_n$, heraus. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

Das Jod färbt die Stärke, selbst die unveränderten Körnchen, leichter aber die aufgequollenen (Kleister) blau. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung, sie erscheint aber wieder beim Erkalten.

Das Stärkemehl bildet einen Bestandtheil vieler Nahrungsmittel, ferner dient es als Stärkekleister zum Leimen des Papiers, Steifen der Wäsche, Verdicken der Beizen und beim Appretiren der Stoffe. Zum Steifen der Wäsche gibt man der Weizenstärke den Vorzug, weil die Kügelchen derselben weniger gross sind und sich daher beim Plätten nicht so leicht zu Klümpchen zusammenballen und durch das Plätteisen fortschieben.

Der Sago ist die in eigenthümlicher Weise behandelte Stärke aus dem Marke verschiedener Palmen. Dieses wird über Sieben ausgewaschen und die erhaltene Stärke in feuchtem Zustande gekörnt, d. h. durch Siebe gedrückt, wobei man die Körner auf heisse Metallplatten fallen lässt, wodurch sie zum Theil in Kleister verwandelt und zugleich getrocknet werden. Die Körner behalten beim Kochen mit Wasser ihre rundliche Gestalt und quellen stark auf. Der unächte Sago wird auf dieselbe Weise aus dem Kartoffelstärkemehl erhalten. Er besitzt selten die Härte des ächten und zergeht in Wasser viel leichter zu Kleister.

Dem Stärkemehl sehr ähnlich und von gleicher Zusammensetzung sind das Inulin, das Lichenin und Glycogen.

Das Inulin kommt ausser in den Wurzeln von Inula Helenium in den meisten Wurzeln der Pflanzen aus der Familie der Compositeen vor und ist dadurch ausgezeichnet, dass es sich in kochendem Wasser, ohne einen Kleister zu bilden, vollkommen auflöst, beim Erkalten aber als ein zartes, weisses Pulver aus der Lösung abscheidet. Durch J wird es nicht blau, sondern bräunlich gefärbt.

Das Lichenin findet sich in verschiedenen Flechten, namentlich im isländischen Moose und ertheilt diesem die Eigenschaft, durch Kochen mit Wasser eine Flüssigkeit zu liefern, die beim Erkalten sich in eine kleisterähnliche Gallerte verwandelt. Die getrocknete Gallerte stellt das Lichenin dar; es wird durch Jod gelblich gefärbt und geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker über.

Das Glycogen oder thierische Stärkmehl ist in der Leber der Säugethiere und der Menschen enthalten. Es stellt ein weisses amorphes Pulver dar, welches in Wasser kleisterartig aufquillt und sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst. Jod bewirkt eine braune bis dunkelrothe Färbung.

**Cellulose** oder **Pflanzenzellstoff**: $C_6H_{10}O_5$ oder $(C_6H_{10}O_5)_n$. Die Cellulose bildet die Wand der Pflanzenzellen. Diese Membran ist aber meist und besonders im festen Holz mit anderen der Cellulose ähnlichen Substanzen (incrustirende Materien) und Mineralsalzen theils überzogen, theils durchdrungen, ja bisweilen sind die Zellen ganz und gar mit letzteren erfüllt. Um reine Cellulose darzustellen, wendet man am besten Hollundermark, Leinwand,

Baumwolle oder ungeleimtes Papier an, die man nach einander mit Wasser und verdünnter Kaliumlauge kocht, dann mit Chlorwasser behandelt und schliesslich mit verdünnter Essigsäure, mit Alkohol und Aether auszieht. Feines Filtrirpapier (besonders das sogenannte schwedische) ist übrigens fast reine Cellulose.

Die Cellulose ist weiss, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und zeigt immer die Structur des Pflanzengewebes, aus dem sie dargestellt wurde. Das einzige Lösungsmittel für Cellulose ist eine Auflösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak; aus dieser Lösung wird sie durch Säuren, Alkalisalze, Gummi und Zucker als ein amorphes, weisses Pulver niedergeschlagen. In reinem Zustande ist sie an der Luft beständig, im Holze und mit beigemengten stickstoffhaltigen Produkten vermengt, bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit verbrennt sie langsam und geht in eine bröckliche, braune, moderige Substanz über. Durch schmelzendes Aetzkali und längeres Kochen mit Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt.

In Schwefelsäure quillt die Cellulose anfangs auf, löst sich aber dann vollständig und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein weisser Körper aus, welcher ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt und daher Amyloïd genannt wird. Dieses Verhalten der Cellulose dient als Erkennungsmittel derselben: befeuchtet man nämlich Cellulose haltende Gewebe mit Jodlösung und setzt hierauf Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Theile desselben blau. Taucht man ungeleimtes Papier einige Secunden in ein kaltes Gemisch von 8 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, so wird die Cellulose oberflächlich in Amyloïd verwandelt und das Papier erscheint nach dem sofortigen Auswaschen mit Wasser und Trocknen pergamentähnlich, wasserdicht und sehr zähe (Pergamentpapier oder vegetabilisches Pergament), so dass es sich zu luftdichter Verschliessung von Gefässen statt thierischer Blase, zu Buchbinder- und Galanteriearbeiten*), zu Plänen und Zeichnungen, namentlich zu Bauzeichnungen, die nicht selten der Nässe ausgesetzt sind, u. s. w. verwenden lässt. In Wasser quillt das Pergamentpapier auf und wird schlüpfrig; in diesem Zustande eignet es sich vortrefflich zu Diffusionsversuchen und zur Dialyse (vgl. S. 26). Wird die Cellulose mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht anfangs der oben erwähnte mit J sich bläuende Körper; bei anhaltendem Kochen damit erzeugt sich aber Traubenzucker.

Durch ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure geht die Cellulose ohne Formveränderung in einen Salpetersäureäther über. Die Eigenschaften des so erhaltenen Produktes sind je nach der Darstellung verschieden, alle sind jedoch

*) Pergamentpapier löst sich beim Aufleimen auf Holz, Pappe etc. leicht wieder los. Um diess zu vermeiden, wird die zu leimende Seite mittelst Alkohol erweicht und dann noch feucht auf das mit Leim überstrichene Material aufgelegt.

in hohem Grade explosibel. Zur Herstellung der Schiessbaumwolle oder Pyroxylin: $C_6H_7O_2(NO_3)'_3$, bringt man in ein Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 3 Th. Schwefelsäure soviel Baumwolle als davon durchweicht wird, lässt sie 5 Minuten lang darin, wirft sie hierauf in viel Wasser und wäscht sie so lange mit immer neuen Mengen von Wasser, bis sie darauf gedrücktes Lakmuspapier nicht mehr röthet. Man presst nun die Wolle mit der Hand aus und trocknet sie bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur. Durch reducirende Agentien, z. B. durch Behandlung mit Ferrochlorid wird sie wieder in gewöhnliche Baumwolle verwandelt.

Die Schiessbaumwolle ist als Ersatzmittel für Schiesspulver empfohlen worden, aber wegen gewisser Nachtheile noch wenig in Aufnahme gekommen. Von Säuren und Alkalien, von Chromsäure und Kaliumpermanganat u. s. w. wird sie nicht angegriffen, und sie wird deshalb zum Filtriren von Säuren, Laugen, Lösungen von Chromsäure u. dgl. angewendet. In Wasser und Alkohol ist die Schiessbaumwolle unlöslich, in einem Gemisch von Alkohol und Aether ist sie, je nachdem die Nitrirung mehr oder weniger vollständig vor sich gegangen ist, löslich oder unlöslich. Ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 1 Th. Schwefelsäure gibt bei einer Einwirkung von 10 Minuten eine Schiessbaumwolle, welche weniger explosiv ist, sich aber leicht in einem Gemisch von Alkohol und Aether (3 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol) löst. Die Lösung bildet eine klebrige opalisirende Flüssigkeit, welche man Collodium nennt. Wird diese Lösung auf eine Fläche gestrichen, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, durchscheinende und für Wasser undurchdringliche Haut. Man bedient sich des Collodiums in der Medicin bei Verwundungen und in der Photographie, um mittelst desselben die lichtempfindlichen Substanzen auf die Oberfläche des Glases zu fixiren.

**Gespinnstfasern.** Manche Pflanzen enthalten reichlich langgestreckte röhrenartige Zellen, deren Aggregat uns die verschiedenen Gespinnstfasern liefert. Bei uns sind besonders die Flachs- und Hanffaser und die Baumwolle im Gebrauch.

Die Flachs- und Hanffaser sind die Bastzellen der genannten Pflanzen. Um dieselben in zum Verspinnen geeignetem Zustande zu erhalten, unterwirft man die Stengel nach eingetretener Reife des Samens dem sogenannten Rösten, welches in einem Verwesungs- und Fäulnissprozesse besteht, der das ganze Zellgewebe auflockert, ohne die festeren Bastfaserzellen merklich zu verändern, wonach man eine mechanische Abtrennung der letzteren einleiten kann, die bei der frischen Pflanze unmöglich wäre. Man unterscheidet die Thauröste und die Wasserröste. Bei der ersteren legt man die Pflanzen in dünnen Lagen reihenweise auf Wiesen oder Stoppelfelder, wobei die Feuchtigkeit und die atmosphärische Luft die Verwesung bedingen. Bei der Wasserröste werden die Pflanzen im Wasser eingesenkt, welches bei langsamem Ab- und Zufluss eine Temperatur von circa 18° zeigt. In beiden Fällen entwickeln sich übelriechende Fäulnissprodukte, und die dabei entstehenden löslichen Substanzen färben die sonst farblose Faser gelblich bis braun. Vortheilhafter ist es die Stengel, nach dem

sogenannten amerikanischen Röstverfahren in erwärmtes Wasser einzusenken, wobei der Fäulnissprozess einen raschen und regelmässigen Verlauf nimmt und von den Witterungsverhältnissen unabhängig erscheint. In dem Zeitpunkt, wo die Fäulniss so weit vorgeschritten ist, dass die Bastfasern sich leicht loslösen, ohne selbst von der Fäulniss betroffen zu sein, werden die Stengel scharf getrocknet, durch Hin- und Herbiegen (Brechen) die brüchige Holz- und Rindensubstanz entfernt und hierauf mittelst der Hechel die Fasern möglichst von einander getrennt und zugleich parallel gelegt. Die so erhaltene Faser wird dem Spinnen und Weben unterworfen. Die daraus angefertigte Leinwand pflegt man in der Regel zu bleichen. Dies geschieht entweder durch die Rasenbleiche oder Chlorbleiche. Bei der ersteren wird die Leinwand durch längere Zeit unter öfterem Befeuchten auf Rasenplätzen der Luft und dem Lichte ausgesetzt und der hiedurch veränderte und löslich gewordene Farbstoff von Zeit zu Zeit durch Kochen mit Lauge (Bäuchen) entfernt. Bei der Chlorbleiche unterstützt man die Wirkungen dieser Mittel durch wiederholtes Eintauchen in eine Lösung von Chlorkalk oder Natriumhypochlorit abwechselnd mit verdünnter Schwefelsäure, Walken und Waschen. Um den durch Chlorbleiche gebleichten Zeugen das Cl vollständig zu nehmen, taucht man sie in eine schwach angesäuerte Lösung von Natriumhyposulfit oder Calciumsulfit.

Die Baumwolle ist die fadenförmige Haarkrone der Samen der Baumwollenpflanze und besteht ihre Verarbeitung zu einem zum Verspinnen geeigneten Produkte nur in einer rein mechanischen Trennung der Faser von den übrigen Theilen der Pflanze. Sie ist schön weiss (nur bei der Nanking-Baumwolle gelb) und bedarf keiner Bleiche. Wenn demungeachtet aber die baumwollenen Garne und Zeuge doch gebleicht werden, so hat diess nur zum Zweck, die beim Spinnen und Weben derselben hinzugekommenen fettigen, schweissigen und mehligen Körper (Schlichte etc.) wieder wegzuschaffen. Man bewirkt dies durch Kochen mit Lauge oder Kalkmilch und Eintauchen in eine Chlorkalklösung wobei man wie oben angegeben verfährt.

Um den gebleichten Leinen- oder Baumwollstoffen ein für den Handel erforderliches Ansehen zu geben, werden sie appretirt. Die Appreturmasse besteht aus Stärke mit oder ohne Zusatz von Leim, Wachs, Paraffin u. dgl., der man eine geringe Menge einer blauen Farbe (Smalte, Indigocarmin, Berlinerblau) zusetzt, um die gelbliche Farbe der gebleichten Stoffe zu verdecken.

Unter dem Mikroskope lassen sich die Leinenfasern von den Fasern der Baumwolle leicht unterscheiden. Die ersteren bilden Röhren mit so dicken Wänden, dass sie nicht einsinken oder platt werden, sondern eine glatte, rundliche Form zeigen, die Fäden der Baumwolle dagegen sind lange dünnwandige Zellen, die beim Austrocknen zusammenfallen und so die Form eines an den Rändern aufgerollten Bandes annehmen.

**Papier.** Das Papier ist eine nach Bedürfniss verschieden dicke Lage von feinen durcheinander gefilzten Pflanzenfasern. Das Hauptrohmaterial für die Papierfabrikation bilden die Lumpen, und zwar leinene für feine, baumwollene für ordinäre Papiersorten und namentlich für Fliesspapier. Die Lumpen werden sortirt, zerschnitten, gewaschen und dann in dem sogenannten Holländer zu einem Brei zerfasert; dieser ist ein hölzerner oder steinerner Trog, in welchem eine schnell um ihre Axe drehende, mit Messern besetzte Walze über einer eisernen Platte, an welcher ebenfalls Messer befestigt sind, sich bewegt. In dem Trog, der mit Wasser gefüllt wird, werden die Lumpen durch die gegeneinander greifenden Messer der Walze und der Eisenplatte vielfach zerrissen und bilden mit dem beständig nachströmenden Wasser einen Brei, dessen Feinheit durch die leicht zu regelnden Abstände der Klingen bedingt ist. Gewöhnlich bringt man in die Holländer noch Chlorkalk, um die Papiermassen zu bleichen, worauf dann Waschen mit Wasser folgt und der gehörig vorbereitete Brei, das Ganzzeug, entweder durch Schöpfen auf in Rahmen gespannte Siebe (Hand- oder Büttenpapier) oder mittelst der Papiermaschinen (Maschinenpapier) zu Papier geformt wird. Durch Pressen und Trocknen erhält das Papier Glätte und Festigkeit. Soll das Papier zum Schreiben dienen, so muss es geleimt werden. Früher bediente man sich dazu ausschliesslich einer Lösung des thieri-

schen Leims, in die man das Papier eintauchte; jetzt geschieht das Leimen des Papiers gewöhnlich mit Harzseife, welche man gleich im Holländer oder in den Bütten dem Ganzzeuge zusetzt und dann durch Alaun oder Aluminiumsulfat zersetzt. Hiebei bildet sich Kalium- oder Natriumsulfat, das sich im Wasser löst, also aus der Masse entfernt wird und fett- und harzsaures Aluminium, das sich als unlöslich innig mit der Papierfaser vermengt (vegetabilische Leimung). — Der stets zunehmende Papierverbrauch gab Veranlassung, auch andere vegetabilische Substanzen — Holz, Stroh u. s. w. — zu Papierstoff zu verarbeiten und denselben entweder unmittelbar zur Papierbereitung zu verwenden oder in entsprechenden Mengen der Lumpenpapiermasse zuzusetzen.

Pappe oder Pappendeckel wird in ähnlicher Weise, wie Handpapier fabrizirt.

Papiermaché wird durch Kochen der Papiermasse mit Leimlösung, Gummi oder Stärkekleister, häufig auch mit Sand, Thon, Kreide oder Schwerspath dargestellt.

**Tunicin**, ein der Cellulose sehr ähnlicher Körper, wurde in der Haut der Schlangen, der Seidenwürmer und in den äusseren Hüllen vieler Tunicaten u. s. w. gefunden.

### Anhang zu den Kohlenhydraten.

**Pectinkörper.** Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Mark fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, deren Zusammensetzung und Eigenschaften aber nur sehr unvollkommen gekannt sind. Man nimmt an, dass in den Pflanzen ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff, die Pektose, vorkommt, der durch verschiedene Einflüsse, namentlich durch schwache Säuren und durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht und nun so die sogenannten Pectinstoffe erzeugt, von denen das Pectin: $(C_4H_6O_4)_x$, der wichtigste ist. Dasselbe findet sich fertig in reifen Früchten und lässt sich aus dem Safte reifer Birnen darstellen, indem man denselben zur Abscheidung des Kalks mit Oxalsäure, hierauf zur Fällung der Eiweisskörper mit Gerbsäure behandelt und aus dem Filtrat das Pectin durch Alkohol niederschlägt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiss, in Wasser löslich, geschmacklos und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt. Das Pectin soll die Ursache sein, dass gewisse Pflanzensäfte nach dem Einkochen mit Zucker zu einer gallertartigen Masse (Gelée) gestehen. Bei längerem Stehen an einem kühlen Orte verlieren die Fruchtsäfte die Eigenschaft zu gelatiniren; davon macht man Anwendung, wenn man flüssig bleibende Fruchtsyrupe, z. B. Himbeer- oder Kirschensyrup, bereiten will.

## §. 69. Gruppe der Glucoside.

Glucoside nennt man eine Gruppe organischer, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, welche die gemeinsame Eigenschaft haben, bei der Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in gährungsfähigen Zucker — meistens Traubenzucker — und eine Menge anderer Produkte zu spalten, unter welchen man Säuren, Aldehyde, Ammoniake etc. findet. Die Mehrzahl dieser zum Theil stickstofffreien,

zum Theil stickstoffhaltigen Verbindungen sind als Aether von Zuckerarten oder von Verbindungen, die leicht in Zucker übergehen, wie Gummi u. s. w. zu betrachten. Von den zahlreichen Glucosiden erwähnen wir folgende:

## A. Stickstofffreie Glucoside

**Gerbstoffe** oder **Gerbsäuren.** Es sind dies Substanzen, die in fast allen Pflanzen und Organen derselben, besonders aber in den Rinden der Bäume vorkommen, in Wasser löslich aber unkrystallisirbar sind, einen zusammenziehenden Geschmack besitzen, mit Leim, sowie mit thierischer Haut unlösliche und nicht der Fäulniss ausgesetzte Verbindungen bilden.

Ihre Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Mit Ferrisalzen entstehen je nach der Natur des Gerbstoffs schwarzblau oder grün gefärbte, sehr feinvertheilte Niederschläge. Sie gehen auch mit Mineralsäuren Verbindungen ein, welche sich wohl in Wasser, aber nicht in verdünnten Säuren lösen. Nach den Pflanzen, in welchen sie vorkommen, pflegt man zu unterscheiden: Galläpfelgerbsäure, Catechu-, Kino-, China-, Kaffeegerbsäure u. s. w.; unter diesen ist die erste die **Galläpfelgerbsäure** oder das **Tannin**: $C_{27}H_{22}O_{17}$, am genauesten gekannt. Das Tannin findet sich in der Eichenrinde, besonders reichlich aber in den gewöhnlichen und den chinesischen Galläpfeln, in den Knoppern und im Sumach*). Man erhält es aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat (einen länglichen verschliessbaren Trichter, der unten mit etwas Baumwolle verstopft ist,) bringt und wasserhaltigen Aether langsam durchfliessen lässt. Das Wasser löst das Tannin, der Aether andere Substanzen; beide Lösungen trennen sich beim ruhigen Stehen, und die untere wässrige liefert das Tannin beim Verdampfen im Wasserbade als eine schwach gelblich gefärbte, zu einem feinen Pulver zerreibliche Masse, von stark adstringirendem (zusammenziehenden), aber nicht bitterem Geschmack.

Das Tannin ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast nicht löslich. Mit Ferrisalzen gibt es einen schwarzblauen Niederschlag von Ferritannat und in beträchtlicher Verdünnung der Lösung des Ferrisalzes noch eine violette Färbung, während es auf die Ferrosalze nicht einwirkt. Hieraus erklärt sich der Umstand, dass die gewöhnliche schwarze Dinte, die man durch Mengen

---

*) Galläpfel (gewöhnliche) sind Auswüchse an den Blattstielen von Quercus infectoria, veranlasst durch das Einlegen von Eiern der Gallwespe (Cynips); chinesische Galläpfel entstehen durch den Stich einer Blattlaus auf eine Rhusart; Knoppern sind Auswüchse in Folge des Stichs einer Art Gallwespe in die jungen Kelche der Eicheln; Sumach oder Schmack besteht aus den gemahlenen Blättern verschiedener Rhusarten.

eines Galläpfelauszuges mit einer Lösung von Ferrosulfat erhält, in Berührung mit Luft an Schwärze zunimmt. Das Tannin fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloïde, Eiweisskörper und Leim. Legt man ein Stückchen Haut oder Blase in eine Tanninlösung, so wird alles Tannin von derselben aufgenommen und diese wird dadurch biegsam und haltbar, sie wird zu Leder (Gerberei). Bei Luftabschluss hält sich eine wässrige Lösung des Tannins gut, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie, nimmt aus der Luft O auf, gibt Kohlensäureanhydrid ab und zerfällt in Gallussäure und Zucker. Dieselbe Zersetzung erfolgt unter der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Fermentes, sowie anderer Fermente. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Tannin unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Traubenzucker zerlegt:

$$\underset{\text{Tannin.}}{C_{27}H_{22}N_{17}} + 4H_2O = \underset{\text{Gallussäure.}}{3C_7H_6O_5} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Das Tannin dient wegen seiner adstringirenden Eigenschaften innerlich und äusserlich als Arzneimittel; in Form gerbstoffhaltiger Rohstoffe benützt man es ferner zum Grau- und Schwarzfärben der Zeuge, zum Gerben der Häute und zur Bereitung der Dinte.*)

Das Tannin ist eine trihydrische Säure, deren Salze, die **Tannate**, imorph sind; die der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und zersetzen sich in wässriger Lösung an der Luft.

**Salicin:** $C_{13}H_{18}O_7$, findet sich in den Rinden der Weiden und Pappeln. Man erhält es, indem man die Weidenrinde mit Wasser auskocht, die Lösung unter Zusatz von Bleihydroxyd concentrirt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff das gelöste Blei entfernt und hierauf zur Krystallisation eindampft. Das Salicin bildet weisse, glänzende, schuppenförmige Krystalle, von stark bitterem Geschmack, ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether aber unlöslich. Von Schwefelsäure wird es mit charakteristisch rother Farbe gelöst. Durch Einwirkung von Emulsin, einem in den Mandeln enthaltenen, als Ferment wirkenden, eiweissartigen Stoffe zerfällt es in Saligenin und Traubenzucker:

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das Saligenin lässt sich mit Aether, worin es löslich ist, ausziehen; es bildet glänzende Krystalle. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Salicin in einen harzartigen Körper, Saliretin, und Zucker:

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7} = \underset{\text{Saliretin.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

---

*) Um Dinte darzustellen, übergiesst man 6 Th. gepulverte Galläpfel, 4 Th. Eisenvitriol und 4 Th. arabisches Gummi mit 50 Th. kochendem Wasser und 50 Th. gewöhnlichem Essig und lässt das Ganze unter öfterem Umrühren etwa 8 Tage stehen. Ein Zusatz von einigen Tropfen Kreosot verhindert die Schimmelbildung.

**Populin:** $C_{20}H_{22}O_8 \cdot 2$ aq. findet sich neben Salicin in der Rinde der Zitterpappel. Es bildet feine zarte Nadeln mit kratzend süsslichem Geschmack. Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt es sich in Salicin und Benzoesäure, durch verdünnte Säuren zerfällt es in Saliretin, Benzoesäure und Zucker.

Weitere stickstofffreie Glucoside sind: Phloridzin, in der Wurzelrinde der Obstbäume; Aesculin, in der Rinde der Rosskastanie; Queroitrin in der Rinde von Quercus tinctoria (Queroitron); Convolvulin und Jalappin, in der Jalappenwurzel; Daphnin, in der Seidelbastrinde; Glycyrrhicin, in der Süssholzwurzel; Saponin, in der Seifenwurzel; Helleborin, in der grünen und schwarzen Niesswurzel und andere.

## B. Stickstoffhaltige Glucoside.

**Amygdalin:** $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3$ aq., findet sich in den bittern Mandeln, in Kirschen- und Aprikosenkernen und in den Blättern und Beeren des Kirschlorbeers. Man erhält das Amygdalin aus den durch Pressen von fettem Oel befreiten bittern Mandeln durch Ausziehen mit siedendem Alkohol und Fällen mit Aether. Es bildet glänzend weisse Krystallschuppen von schwach bitterem Geschmack, die in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Durch verdünnte Säuren oder in Berührung mit Wasser und Emulsin, dem schon erwähnten, in den bitteren wie in den süssen Mandeln enthaltenen Fermente, wird es in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker zerlegt:

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Blausäure.}}{HCN} + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Zucker.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung, daher man nur sehr wenig oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstossenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muss sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst einige Zeit mit kaltem Wasser stehen lassen und dann erst destilliren.

**Myronsäure:** $C_{20}H_{19}NS_2O_{10}$, findet sich als Kaliumsalz im Samen des schwarzen Senfs neben einer Myrosin genannten Substanz, die auch im weissen Senf angetroffen wird und gegenüber dem myronsauren Kalium dieselbe Rolle spielt wie Emulsin gegenüber dem Amygdalin (siehe oben). Durch diese Wechselwirkung entstehen aus dem Kaliumsalz Senföl, Traubenzucker und saures Kaliumsulfat:

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium.}}{KC_{10}H_{18}NS_2O_{10}} = \underset{\text{Senföl.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(CS)''\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saures Kaliumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4}$$

## §. 70. Gruppe der Eiweisskörper.

Eiweisskörper (Albuminate, Proteïnstoffe) nennt man eine Anzahl indifferenter Verbindungen, welche C, H, O, N und S enthalten. Sie sind für das Leben der Thiere von grösster Be-

deutung, indem besonders bei den höheren Thierformen die Hauptmasse der Organismen aus denselben besteht. Sie fehlen aber auch nie in den Pflanzen, stammen vielmehr schliesslich alle aus den letzteren, in deren Organismus sie erzeugt werden, während sie im Thierkörper nur Umwandlungen erleiden. Sie finden sich in den Organismen theils gelöst, theils im festen Zustande und dann entweder organisirt oder amorph.

Die chemische Constitution dieser Verbindungen ist gänzlich unbekannt. Auch das Moleculargewicht ist so hoch und die Unterschiede in der Elementarzusammensetzung so gering, dass selbst die Aufstellung einer empirischen Formel Schwierigkeiten findet. Die Zusammensetzung der wichtigsten hierher gehörigen Substanzen wird aus folgender Tabelle ersichtlich:

| | C | H | N | O | S | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eieralbumin . . . . . | 53,4 | 7,0 | 15,6 | 22,4 | 1,6 | — |
| Blutalbumin . . . . . | 53,0 | 7,1 | 15,6 | 23,1 | 1,2 | — |
| Pflanzenalbumin . . . . | 53,4 | 7,1 | 15,6 | 23,0 | 0,9 | — |
| Milchcaseïn . . . . . | 53,6 | 7,1 | 15,7 | 22,6 | 1,0 | — |
| Pflanzencaseïn (Legumin) . | 51,5 | 7,0 | 16,8 | 24,3 | 0,4 | — |
| Blutfibrin . . . . . . | 52,6 | 7,0 | 17,4 | 21,8 | 1,2 | — |
| Pflanzenfibrin. . . . . | 53,4 | 7,1 | 15,6 | 22,8 | 1,1 | — |
| Hämoglobin . . . . . | 53,8 | 7,3 | 16,1 | 21,9 | 0,5 | 0,4 |

Die Eiweissstoffe erscheinen meist in zwei Modificationen: in einer löslichen und einer unlöslichen. Die erstere geht zuweilen von selbst in die letztere über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen, durch Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden. Der Uebergang heisst das Gerinnen oder Coaguliren.

Die wässrige Lösung der Eiweisskörper wird durch Alkohol, Mineralsäuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure), Gerbsäure, sowie durch die meisten Metallsalze (Blei-, Cupri- und Mercurisalze) gefällt; die durch die letztern erzeugten Niederschläge, die sogenannten Metallalbuminate, lösen sich gewöhnlich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Wegen ihrer Eigenschaft, mit Metallen schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen einzugehen, benützt man die Eiweisskörper in Form von Hühnereiweiss oder Milch als Gegengifte bei Metallvergiftungen.

Sämmtliche Eiweisskörper lösen sich in Aetzalkalien auf und werden aus diesen Lösungen durch Säuren, aber in veränderter Form, gefällt. Die meisten Pflanzensäuren, namentlich concentrirte Essigsäure, lösen sie beim Erwärmen auf, ebenso Phosphorsäure. In der Lösung bewirken Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid Niederschläge. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure werden

die Eiweisskörper violett, durch concentrirte Salpetersäure gelb und durch eine salpetrige Säure haltende Lösung von Mercurinitrat (bei 100°) roth gefärbt. Beim Erhitzen schmelzen sie, zersetzen sich unter Aufblähen, Schwärzung und Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Horn, und hinterlassen eine lockere Kohle und zuletzt eine Asche, welche hauptsächlich aus Calciumphosphat besteht. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefern sie sämmtliche Fettsäuren bis zur Capronsäure; sodann die Aldehyde der meisten dieser Säuren, Benzoesäure und Bittermandelöl. Die Eiweisskörper gehen unter günstigen Verhältnissen leicht in Fäulniss über, wobei sie eckelhaft riechende Produkte geben.

Man theilt die Eiweisskörper in drei Abtheilungen ein:

1) **Albumine** oder Eiweisskörper, welche durch Erwärmung ihrer Lösung auf 60 bis 70° gerinnen (coaguliren).

2) **Caseïne**, welche beim Erhitzen nur unvollständig, dagegen leicht und vollständig durch Einwirkung von Fermenten, besonders durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab), gerinnen.

3) **Fibrine**, welche gerinnen, sobald sie dem Einflusse des lebenden Organismus entzogen werden.

## A. Albumine und eiweisshaltige Thierstoffe.

**Eieralbumin.** Das lösliche Eiweiss stellt man dar, indem man das Weisse der Hühnereier mit Wasser verdünnt, filtrirt, die Lösung bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet und den Rückstand zur Entfernung von Fett mit Alkohol und Aether behandelt. Das lösliche Eiweiss bildet eine durchscheinende, gelbliche, amorphe Masse, die im Wasser zuerst aufquillt und später sich löst. Es kann im trockenen Zustande auf 100° und darüber erwärmt werden, ohne dass es dadurch seine Löslichkeit verliert. Erhitzt man eine Eiweisslösung auf 60—75°, so gerinnt sie. Die Gerinnung wird durch Gegenwart freier Alkalien verhindert. Eine Eiweisslösung wird ferner durch Alkohol, Gerbsäure, sowie durch die meisten Mineralsäuren und Metallsalze gefällt.

Das unlösliche Eiweiss erhält man, wenn man das Weisse der Hühnereier kocht, das coagulirte Eiweiss auswäscht und trocknet. Es ist im frisch gefällten Zustande weiss und wird beim Trocknen gelb und hornartig.

Das Eiweiss dient unter vielerlei Formen als Nahrungsmittel. Sonst benutzt man es wegen seiner Eigenschaft, in der Siedhitze zu gerinnen und die in der Flüssigkeit suspendirten Schmutztheilchen einzuschliessen, zum Klären trüber Flüssigkeiten, ferner zum Appretiren, als Klebmittel beim Vergolden, als Bindemittel

für Ultramarin und ähnliche Farbmaterialien, mit Kalk vermengt als Kitt.

**Eier.** Wir ziehen hier nur die Hühnereier in Betracht. Das Hühnerei besteht aus der Eischale, etwa 10 Proc. vom Gewichte des Eies betragend, unter welcher sich ein zartes weisses Häutchen befindet, welches nur an dem stumpferen Ende des Eies nicht dicht an der Schale liegt, sondern hier einen mit Luft erfüllten Raum lässt. Innerhalb dieses Häutchens liegt in grossen häutigen Zellen das Eiweiss, etwa 60 Procent vom Gewichte des Eies; auf dieses folgt der innerste Theil des Eies, das von einer eigenen Haut eingeschlossene Eigelb oder der Eidotter, etwa 30 Procent vom Gewichte des Eies.

Das Eiweiss im Hühnerei enthält etwa 12 Proc. Albumin, grösstentheils als Natriumalbuminat in Wasser gelöst, ausserdem eine kleine Menge von Fett, Traubenzucker, Chloride und Phosphate der Alkalimetalle, Calcium- uud Magnesiumphosphat und andere Salze.

Das Eigelb enthält ungefähr 16 Proc. eines Gemenges von Albumin und Caseïn (Vitellin) und etwa 21 Proc. eines rothgelben, aus Palmitin und Oleïn zusammengesetzten fetten Oeles (Eieröl); das letztere schwimmt in der Gestalt von gelben Tröpfchen in der Lösung des Eiweisskörpers und kann aus dem Dotter durch Schütteln mit Aether oder, nach dem Hartkochen des Dotters, durch starkes Pressen erhalten werden. Die unorganischen Bestandtheile sind dieselben wie die des Eiweisses, nur sind die Kaliumsalze und Phosphate vorwaltend und enthält das Eigelb ausserdem noch Eisen.

Die Eischale besteht aus 95 Proc. Calcium- und Magnesiumcarbonat, 1 Proc. Calcium- und Magnesiumphosphat und 4 Proc. organischer Substanz, die bei Auflösung der Schale in Salzsäure ungelöst bleibt. In der Schale finden sich kleine Poren, durch welche Luft in das Innere des Eies zu dringen vermag, die allmählig eine Veränderung (Fäulniss) des Inhalts bewirkt. Verstopft man diese Oeffnungen, indem man die Eier in sehr dünne Kalkmilch legt oder sie mit einer Lösung von Wasserglas, Collodium oder Oel bestreicht, so halten die Eier viel länger, weil hiedurch das Eindringen der Luft verhindert wird.

**Blutalbumin.** Auch aus dem Blutserum wird lösliches Eiweiss dargestellt, indem man dasselbe mit viel Wasser verdünnt, dann vorsichtig Essigsäure zusetzt, um andere Eiweisskörper zu fällen und die filtrirte Flüssigkeit bei einer nicht 40° übersteigenden Temperatur verdunstet. Das so erhaltene Eiweiss bildet eine gummiartige Masse und unterscheidet sich von dem Eieralbumin vorzüglich dadurch, dass es durch Alkohol aus seinen Lösungen zwar gefällt wird, aber ohne sogleich seine Löslichkeit in Wasser

dadurch einzubüssen; erst allmählig wird es dabei coagulirt (unlöslich). Das Blutalbumin wird wie das Eieralbumin verwendet.

**Pflanzenalbumin.** Das Pflanzenalbumin fällt beim Aufkochen der Pflanzensäfte in Flocken und Klumpen nieder. Das sich ausscheidende Eiweiss schliesst aber verschiedene in den Pflanzensäften suspendirte Körper, namentlich häufig Chlorophyllkügelchen ein und ist daher nicht rein. Das Pflanzeneiweiss stimmt in seinen Eigenschaften mit dem thierischen Eiweiss überein.

## B. Caseïne und käsestoffhaltige Thierstoffe.

**Thierischer Käsestoff (Caseïn).** Der thierische Käsestoff kommt in der Milch aller Säugethiere gelöst vor.

Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen von abgerahmter Milch bei niederer Temperatur (unter 50°), Behandlung des Rückstands mit Aether zur Entfernung von Fett, Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Es stellt eine amorphe, gelbliche Masse dar, von fadem Geschmack, die sich in Wasser zu einer gelben, schleimigen Flüssigkeit löst, welche sehr rasch in Fäulniss übergeht. Diese Lösung gerinnt beim Kochen nicht, in offenen Gefässen aber abgedampft überzieht sie sich mit einer weissen Haut, die weggezogen, sich immer wieder erneuert und aus unlöslich gewordenem Käsestoff besteht (Milchhaut). Durch Alkohol, Gerbsäure, Mineralsäuren und Metallsalze wird er wie das Eiweiss gefällt, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass er auch durch organische Säuren (Essigsäure), sowie durch Labmagen (Schleimhaut des Kälbermagens) gefällt wird. Durch organische Säuren wird der gefällte Käsestoff wieder gelöst.

Den unlöslichen Käsestoff erhält man durch Fällen desselben aus abgerahmter Milch mittelst Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Auspressen desselben und Behandlung mit Aether. Er ist frisch gefällt eine weisse, flockige Masse, die getrocknet hart, hornartig, gelblich und pulverisirbar wird. Er ist unlöslich im Wasser, löst sich aber leicht in kohlensauren und ätzenden Alkalien und in Natriumphosphat. Aus dieser Lösung scheiden Säuren den Käsestoff als Niederschlag ab.

Der Käsestoff ist ein Hauptbestandtheil der Milch und des Käses, welche als Nahrungsmittel dienen. Man wendet ihn ferner zur Bereitung von Kitt, als Bindemittel für Farben u. s. w. an.

**Milch.** Die Milch besteht aus einer Auflösung von Käsestoff, Eiweiss, Milchzucker und verschiedenen Salzen in Wasser, in welcher kleine, mit einer feinen Hülle umschlossene Fettkügelchen umherschwimmen. Die letzteren sind es, die durch ihre Masse die Milch undurchsichtig machen und ihr das Ansehen einer Emulsion geben.

Kuhmilch, welche als die die allgemeinste Anwendung findende Milchgattung hier zunächst in Betracht kommt, hat ein Vol.-Gew. von 1,01 bis 1,04 und durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| Käsestoff | 4,5 | 14 Proc. |
| Albumin | 0,5 | |
| Butter | 4,5 | |
| Milchzucker | 4,0 | |
| Aschenbestandtheile | 0,5 | |
| Wasser | 86,0 | |
| | 100,0. | |

Unter den Aschenbestandtheilen finden sich die Chloride und Phosphate der Alkalien, Calcium- und Magnesiumphosphat u. a.; vorherrschend sind die Kaliumsalze.

Die frische Milch zeigt in der Regel eine neutrale oder schwach alkalische Reaction. Lässt man die Milch einige Zeit ruhig stehen, so steigen die leichteren Fettkügelchen in die Höhe und bilden auf der Oberfläche den sogenannten Rahm. Bei längerem Stehenlassen der Milch erleidet der Käsestoff eine freiwillige Zersetzung, wobei sich ein Ferment entwickelt, das die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure veranlasst. Die gebildete Säure macht die Milch sauer und bewirkt, wie jede andere Säure, die Ausscheidung des Käsestoffs, das Gerinnen oder Stocken der Milch. Am schnellsten tritt die Säurebildung, mithin auch das Gerinnen der Milch zur Sommerszeit und wenn die Milch, wie z. B. bei weiterem Transport derselben, stark bewegt wird, ein. Man kann das Gerinnen auf längere Zeit verhüten, wenn man die Milch täglich aufkocht, weil dadurch die Luft, welche auf den Käsestoff zersetzend einwirkt, ausgetrieben wird. Auch durch Zusatz von etwas saurem Natriumcarbonat kann das Gerinnen einige Zeit aufgehalten werden, da dieses die entstehende Milchsäure neutralisirt.

Die häufigste Verfälschung der Milch besteht im Abrahmen und in der Verdünnung mit Wasser. Um die Güte der Milch zu prüfen, bedient man sich gewöhnlich des Rahmmessers (Cremometers), der aus einem schmalen Glascylinder besteht, welcher in 100 Th. getheilt ist. Füllt man denselben bis zum obersten Theilstrich mit der zu prüfenden Milch und lässt ihn 24 Stunden lang ruhig stehen, so erfährt man, wie viel Rahm 100 Volumth. Milch geben. Gute Kuhmilch liefert am Rahmmesser 10 bis 14° Rahm. Verfälschungen der Milch mit Stärkemehl, Mehl und anderen stärkehaltigen Substanzen erkennt man durch Zusatz von Jodtinktur.

Die im Handel vorkommende condensirte Milch (Milchextract) wird durch Eindampfen der Milch unter Zusatz von Zucker erhalten.

Die Milch, welche alle zur Ernährung erforderlichen Bestandtheile enthält, dient vorzugsweise als Nahrungsmittel; man benutzt

sie ferner zum Anstreichen der Wände, zum Entfärben und Klären von Flüssigkeiten und zur Bereitung von Butter, Käse und Molken.

**Butter, Käse und Molken.** Lässt man Milch an kühlen Orten stehen, so findet das Gerinnen der Milch erst statt, nachdem sich die meisten Fettkügelchen oben angesammelt haben. Dieser Rahm (saurer Rahm) dient zur Darstellung der Butter. Man setzt ihn zu diesem Behufe in einem Fasse oder einer Trommel einer rüttelnden Bewegung aus; durch die anhaltende Bewegung stossen die Kügelchen aneinander, zerreissen und ihr Inhalt tritt heraus und verschmilzt zu Klümpchen. Die Operation des Butterns gelingt am besten bei einer Temperatur von 20—22°; ist der Rahm zu kalt, so erfolgt kein Verschmelzen der Fettkügelchen, ist er zu warm, so bilden sich kleine Körner und man erhält eine weisse, undurchsichtige, sehr weiche Masse, welche in der Kälte zwar hart, aber nicht gelb und durchscheinend wird, wie gute Butter. Die von der Butter abgeschiedene Flüssigkeit, die Buttermilch, ist ein Gemenge von geronnenem Käsestoff, Milchsäure, Milchzucker, Butterklümpchen und Wasser. Die so erhaltene Butter besteht nicht blos aus Fett, sondern enthält noch etwa $^{1}/_{6}$ ihres Gewichtes an Buttermilch. Das Butterfett enthält die Propenyläther der Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Capronsäure, Caprinsäure, Caprylsäure und Buttersäure. Bleibt Butter längere Zeit an der Luft stehen, so geht der Käsestoff der eingeschlossenen Buttermilch in Fäulniss über und werden kleine Mengen von den flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure etc.) in Freiheit gesetzt, welche der Butter eine saure Reaction und einen kratzenden (ranzigen) Geschmack ertheilen. Kocht man solche Butter mit der doppelten Menge Wasser einige Male auf, so werden diese Säuren aus ihr entfernt und die Butter zeigt nach dem Erkalten wieder einen angenehmen Geschmack. Man verhütet das Ranzigwerden der Butter durch Zusatz von Kochsalz oder durch Auslassen, in welch' letzterem Falle Käsestoff und Wasser, also die Bedingungen der Verderbniss, entfernt werden.

Wenn man die verdickte saure vom Rahme befreite Milch durch ein Tuch giesst, so bleibt der ausgeschiedene Käsestoff mit den nicht in den Rahm übergegangenen Fettkügelchen auf dem Tuche und eine saure Flüssigkeit, die sauren Molken, läuft durch. In den sauren Molken befinden sich die Salze der Milch, Milchsäure, Milchzucker und noch ein kleiner Antheil Käsestoff aufgelöst. Der ausgepresste Käsestoff ist das Material, aus dem die mageren Käse (Handkäse) dargestellt werden; die sauren Molken werden als Viehfutter benutzt.

Setzt man zu frischer Milch vorsichtig soviel Säure (Essigsäure oder Weinsäure) bis die Coagulation derselben eintritt, so schmeckt die vom ausgeschiedenen Käsestoff ablaufende Flüssigkeit nicht sauer und heisst dann süsse Molken. Die Coagulation der frischen Milch zum Behufe der Darstellung der sogenannten fetten Käse geschieht im Grossen in der Regel mittelst Lab. Man erwärmt die Milch bis 50° und bringt dazu in Wasser eingeweichte Streifen von Labmagen. Der sich abscheidende Käsestoff hüllt das Fett ein und nimmt zugleich die grösste Menge der Phosphate mit. Er wird zwischen Tüchern gepresst, gesalzen und im Keller durch längere Zeit aufbewahrt. Das Kochsalz setzt man theils als Würze bei, theils desswegen. damit von ihm Wasser angezogen wird, und der Käse mehr Festigkeit erlangt. Beim Liegen, dem Reifen des Käses, wird die in ihm eingeschlossene Butter durch den Einfluss des Käsestoffs in flüchtige Fettsäuren (Buttersäure, Baldriansäure und Capronsäure) verwandelt, welche dem Käse seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack verleihen. Die grösseren oder kleineren hohlen Räume, welche man an der Schnittfläche mancher Käsesorten, z. B. dem Emmenthaler- und Schweizerkäse bemerkt, rühren von dem Kohlensäureanhydrid her, das im Käse sich entwickelt, der wenig ausgepresst wurde, mithin eine gewisse Quantität Molken eingeschlossen hat. Der Milchzucker zersetzt sich nämlich während des Reifens des Käses in Kohlensäureanhydrid und Milch- und Buttersäure.

Die süssen Molken dienen zur Darstellung des Milchzuckers (s. S. 542) und finden, namentlich aus Ziegenmilch bereitet, arzneiliche Anwendung in den Molkenkuren.

**Pflanzenkäsestoff (Legumin).** Der Pflanzenkäsestoff findet sich hauptsächlich in den Samen der Hülsenfrüchte (Leguminosen), ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln. Man stellt ihn dar, indem man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser aufquellen lässt, damit zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl absetzen lässt und aus der decantirten Flüssigkeit das Legumin durch Essigsäure fällt. Der Pflanzenkäsestoff besitzt Eigenschaften, welche fast ganz denen des Käsestoffs der Milch gleich sind.

In den Mandeln ist noch ein vom Legumin verschiedener eiweissartiger Pflanzenstoff, das Emulsin, enthalten, welches ein sehr wirksames Ferment für Amygdalin (vgl. S. 557) und Salicin ist.

## C. Fibrine und faserstoffhaltige Thierstoffe.

**Blutfibrin.** Die Eigenschaften des Blutfibrins im löslichen Zustande sind soviel wie nicht bekannt, da es von selbst, sobald es dem lebenden Körper entzogen wird, gerinnt. Das Gerinnen wird durch Alkalisalze verzögert.

Man erhält das Blutfibrin, wenn man frisches Blut während des Erkaltens quirlt oder schlägt und die fadenartige Masse, welche sich am Quirl anhängt, in Leinwand eingeschlossen, mit Wasser wascht bis die rothe Farbe verschwunden ist. Es stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich weisse, elastische faserige, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse dar. Getrocknet bildet es eine hornartige, im Wasser aufquellende Masse.

Das feuchte Fibrin löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter auf als andere Eiweisskörper; in salzsäurehaltigem Wasser quillt es zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen, dagegen löst es sich in Salpeterlösung, sowie der anderer Alkalisalze. Kocht man das Fibrin mit Wasser, so wird es schwer löslicher, indifferenter und gleicht in den meisten Beziehungen dem Eiweiss.

**Blut.** Das Blut der Säugethiere besteht aus einer wasserhellen Flüssigkeit, in welcher eine grosse Anzahl kleiner runder oder länglicher, rothgefärbter Körperchen, die Blutkörperchen, schwimmen, die dem Blute seine Farbe und Undurchsichtigkeit verleihen. Ausserdem findet man in dem Blute noch farblose Kügelchen, welche theils Fetttröpfchen, theils Chyluskörperchen sind.

Das Blut besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, einen faden, etwas salzigen Geschmack und reagirt alkalisch.

Wird es dem Organismus entzogen, so gerinnt es und bildet in der Ruhe eine dunkelrothe Gallerte (Blutkuchen), die sich bei längerem Stehen zusammenzieht und eine gelbliche Flüssigkeit ausscheidet (Blutwasser oder Blutserum). Die Gerinnung beruht auf dem Uebergange des Fibrins aus dem löslichen Zustande in den unlöslichen, wobei dasselbe die Blutkörperchen mit sich reisst und einschliesst. Wenn man aber das frisch aus der Ader kommende Blut während des Erkaltens quirlt oder schlägt, so fällt das Fibrin in zähen, compacten Massen heraus und die Blutkörperchen bleiben in dem Serum suspendirt, daher dann das Serum die rothe Farbe des Blutes hat. Wird solches Serum gekocht, so gerinnt es in Folge seines Eiweissgehaltes zu einer dunkelrothen Gallerte, wie man diese in der sogenannten Blutwurst wahrnimmt.

Gesundes menschliches Blut hat im Durchschnitt das Vol.-Gew. 1.05 und die folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Blutkuchen | Fibrin . . . . . . | 0,3 | 13,0 Proc. |
| | Blutkörperchen . . . | 12,7 | |
| Blutserum | Albumin . . . . . . | 7,0 | 87,0 Proc. |
| | Fette . . . . . . . | 0,1 | |
| | Aschenbestandtheile . | 0,9 | |
| | Wasser . . . . . . | 79,0 | |

Die Blutkörperchen haben, je nach den Thieren, aus welchen sie stammen, eine verschiedene Grösse und Gestalt, die des Menschen haben 0,007 Mm., die des Frosches 0.025 Mm. Durchmesser. Der Inhalt der Blutkörperchen besteht beim Menschen und den meisten Säugethieren fast ausschliesslich aus einem eigenthümlichen Körper, Hämoglobin, welcher die merkwürdige Eigenschaft besitzt, sich mit gewissen Gasen, wie O und Kohlenoxyd zu eigenthümlichen losen Verbindungen zu vereinigen, die krystallisirbar sind und diese Gase sehr leicht wieder abgeben. Hierdurch erlangen die Blutkörperchen die Fähigkeit, beim Athmungsprozess O aufzunehmen; das hochrothe arterielle Blut enthält solche mit O verbundene Blutkörperchen, während das dunkle venöse Blut solche enthält, welche den O grösstentheils schon wieder verloren haben. Durch Behandlung mit Säuren und Alkalien spaltet sich das Hämoglobin in Eiweissstoffe und in einen nicht näher bekannten purpurrothen Körper, welcher bei Gegenwart von Luft durch Aufnahme von O in einen braunen eisenhaltigen Farbstoff, Hämatin: $C_{34}H_{36}N_4FeO_5$, genannt, übergeht. Behandelt man Blut oder Hämoglobin mit Eisessig in mässiger Wärme, so scheiden sich aus der schwarzrothen Lösung allmählig dunkelrothgefärbte Krystalle aus (Häminkrystalle), die Chlorwasserstoff-Hämatin sind; es ist dies eines der sichersten Mittel zur Erkennung der Blutflecken in Kriminalfällen

Die Aschenbestandtheile des Blutes sind dieselben wie die der Eier und der Milch; die der Blutkörperchen stimmen mit denen des Eigelbs überein (Eisengehalt und Ueberwiegen der Kaliumsalze und Phosphate), die des Serums mit denen des Eiweisses (Ueberwiegen der Chlor- und Natriumverbindungen).

Athmung (Respiration) und thierische Wärme. Das Blut ist der Vermittler aller stofflichen Vorgänge in dem thierischen Körper. Es führt demselben nicht nur alle die zu seinem Wachsthum und zur Wiederherstellung der abgenutzten Gewebe erforderlichen Stoffe zu, sondern nimmt auch die Erzeugnisse der Rückbildung aus dem Organismus auf und ist daher während seines Umlaufes im Körper in steter Veränderung begriffen. Von der linken Herzkammer aus strömt es als arterielles Blut durch die mehr innerlich liegenden Pulsadern (Arterien) in alle Theile des Körpers, gelangt durch die mehr äusserlich liegenden Blutadern (Venen) als venöses Blut in die rechte Herzkammer und wird aus dieser in die Lungen getrieben, von wo es als arterielles Blut in die linke Herzkammer zurückkehrt, um von Neuem seinen Kreislauf zu beginnen. Die Lungen bestehen aus den feinen blind und bläschenartig endenden Verzweigungen der Bronchien, auf deren Wänden sich höchst feine Venen und Arteriennetze verbreiten. Durch die dünnen mit Wasser durchdrungenen Wände dieser Luftzellen findet durch Diffusion ein beständiger Austausch zwischen den Bestandtheilen des in dem Blute stets enthaltenen Gasgemenges und den Bestandtheilen der durch die Lungen eingeathmeten atmosphärischen Luft statt. In Folge dieses Gasaustausches wird das Blut von dem durch die Umsetzung der Gewebe in dasselbe gelangten Wasser und Kohlensäureanhydrid zum Theil befreit und dafür mit O gesättigt.

Nachstehende Tabelle macht uns das Verhältniss, in welchem die Bestandtheile der Ausathmungsgase und der Blutgase zu den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft stehen, anschaulich.

| In 100 Volumtheilen | Atmosphärische Luft | Ausathmungsgase | Gase des arteriellen Bluts | Gase des venösen Bluts |
|---|---|---|---|---|
| Sauerstoff . . | 20,81 | 16,0 | 23,2 | 15,3 |
| Stickstoff . . . | 79,15 | 79,6 | 14,5 | 13,1 |
| Kohlensäureanhydrid . . | 0,04 | 4,4 | 62,3 | 71,6 |

Die ausgeathmete Luft enthält mithin um $^1/_5$ weniger O und 100 mal mehr Kohlensäureanhydrid als die eingeathmete atmosphärische Luft; ferner ist sie für ihre der Wärme der innern Theile des Körpers nahezu gleiche Temperatur mit Wasserdampf gesättigt und enthält ausserdem noch nicht näher bekannte Substanzen. Das von den Lungen ausgehauchte Gasgemenge ist

demnach lebensuntauglich, es ist nicht weniger excrementeller Natur, als die flüssigen und festen thierischen Excremente, und ergibt sich hieraus die Nothwendigkeit einer guten Ventilation für Wohn- und Schlafzimmer, wie für Viehställe von selbst.

Wie aus dem Mitgetheilten erhellt, ist der Athmungsprozess eine langsame Verbrennung (vgl. S. 200). Durch diese langsame Verbrennung wird die Körperwärme der Thiere, welche bei den verschiedenen Thierklassen sehr verschieden, aber bei derselben Klasse constant und vom Klima unabhängig ist, erhalten. Die Körperwärme tritt besonders bei den Säugethieren und Vögeln hervor; sie beträgt bei den ersteren 37°, bei den letzteren 43°.

Beim erwachsenen Menschen geben die Lungen bei jedem Athemzuge ein Gasvolum von 500—600 C.C. aus; die Lungen werden dabei nicht geleert, da ihr Rauminhalt viel grösser ist. Die Anzahl der Athemzüge in der Minute beträgt ungefähr fünfzehn. Ein Erwachsener verbraucht demnach im Durchschnitte in der Stunde etwa 22 Liter oder 31,5 Grm. O und athmet 19 Liter oder 37 Grm. Kohlensäureanhydrid aus, welche 10 Grm. C entsprechen. Dieser C stammt von dem Organismus, seinen Geweben und Flüssigkeiten. Es ist klar, dass die durch diese langsame Verbrennung verzehrten Thiersubstanzen dem Organismus durch Nahrungsmittel wieder ersetzt werden müssen. Je grösser die Abkühlung des thierischen Körpers von Aussen ist, eine desto grössere Wärmemenge muss durch die Athmung im Innern des Körpers erzeugt werden, desto grösser muss aber auch die Menge der in den Körper eingeführten Nahrungsmittel sein, um die Temperatur desselben constant zu erhalten. Es erklärt sich hieraus, dass der Mensch im Allgemeinen im Winter, wo die Abkühlung des Körpers grösser ist, mehr Nahrungsmittel zu sich nimmt als im Sommer und dass Nordländer mehr Nahrung geniessen als Südländer.

Das Austreten von Wasser durch die Haut und die darauffolgende Verdunstung desselben entzieht dem Körper viel Wärme und wird dadurch eine Erhöhung der Temperatur des Thieres über den seiner Organisation entsprechenden Punkt verhindert. Je höher die Temperatur der Umgebung des thierischen Körpers und je schneller die Respiration, desto mehr Wärme wird ihm zugeführt, und desto bedeutender ist die Verdunstung an seiner Oberfläche.

Ernährung der Thiere. Man unterscheidet zwischen Nahrungsstoff und Nahrungsmittel.

Nahrungsstoff heisst jede chemische Verbindung, welche irgend einen der wesentlichen stofflichen Bestandtheile des thierischen Körpers zu ersetzen vermag; Nahrungsmittel dagegen ist ein natürliches Gemenge aus mehreren Nahrungsstoffen. So sind Eiweiss, Fett, Salze u. s. w. Nahrungsstoffe, Fleisch, Brod, Milch u. s. w.

Nahrungsmittel. Ein vollständiges Nahrungsmittel muss dreierlei Substanzen, organische stickstoffhaltige, organische stickstofffreie und Mineralsubstanzen, und zwar in einem dem Organismus entsprechenden Mengenverhältniss und in einer lösbaren (verdaulichen) Form, enthalten.

Zu den stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen gehören die verschiedenen Eiweisskörper. Sie sind den wesentlichen Bestandtheilen des thierischen Körpers in ihrer Zusammensetzung so ähnlich, dass man annehmen kann, sie brauchen nur ihre Form zu ändern, um im Thierkörper als Fibrin, Muskelfleisch, Zellgewebe, Knorpel u. s. w. abgelagert zu werden. Man hat sie daher auch als plastische oder blutbildende Nahrungsstoffe bezeichnet. Sie tragen zwar zur Erzeugung der thierischen Wärme auch bei, aber nur zu einem sehr kleinen Theile und wenn sie im Ueberschusse gereicht werden.

Zu den stickstofffreien Nahrungsstoffen gehören die Kohlenhydrate, Fette, Milchsäure und andere organische Säuren etc. Sie sind die eigentlichen Wärmeerzeuger und man bezeichnet sie daher als Athmungs- oder Respirationsmittel. Sie stellen ausserdem das Material dar, aus welchem das Thier sich seine stickstofffreien Bestandtheile (Milchsäure, Milchzucker, Fette etc.) bilden kann, wenn die Nahrung nicht genug davon enthält. Reichliche Ablagerung von Fett erfolgt aber nur, wenn den Thieren, wie bei der Mästung, ein Ueberschuss von stickstofffreien Nahrungsstoffen über das zur Wärmeerzeugung erforderliche Quantum gereicht wird, zugleich nebst einem Ueberschuss von Eiweisskörpern.

Ueber die unorganischen Nahrungsstoffe, welche der Körper zu seiner Ernährung bedarf, geben uns die Aschenanalysen der Thierstoffe Aufschluss. Die Asche der wichtigsten Thierstoffe besteht der Hauptsache nach aus den Chloriden, Sulfaten und Phosphaten der Alkalimetalle, den Carbonaten und Phosphaten des Calciums und Magnesiums, Eisenoxyd und Kieselsäureanhydrid. Zu den unorganischen Nahrungsstoffen muss endlich noch das Wasser gezählt werden, welches der Körper in einer doppelten Weise, als Getränk und als Bestandtheil der festen oder flüssigen Speisen zu sich nimmt.

Keine einzige dieser Stoffgruppen für sich und auch nicht zwei derselben, vermögen das Leben zu unterhalten. So muss z. B. ein Thier bei ausschliesslichem Genuss von Kohlenhydraten verhungern, auch wenn es diese Stoffe in noch so grosser Menge zu sich nimmt.

Wenn wir zunächst die Ernährungsverhältnisse des Menschen in's Auge fassen, so gibt es wenige Speisen, welche für sich alle drei Gruppen der Nahrungsstoffe in einem zur vollständigen Ernährung genügenden Verhältnisse enthalten. Man ist daher im Allgemeinen darauf angewiesen, die Speisen so zu combiniren,

dass der Mangel der einen an gewissen Nahrungsstoffen durch den Zusatz einer anderen daran reicheren ausgeglichen wird.

Das tägliche Kostmaass beträgt im Mittel für einen erwachsenen Menschen (Mann):

| | |
|---|---|
| an Eiweisskörpern . . . | 130 Grm. |
| „ Fett . . . . . . . | 84 „ |
| „ Kohlenhydraten . . | 404 „ |
| „ Salzen . . . . . . | 30 „ |
| „ Wasser . . . . . . | 2800 „ |
| | 3448 Grm. |

Die beim Ernährungsprozess zur Verwendung kommenden Nahrungsmittel müssen alle in den gelösten Zustand übergeführt werden, was durch die Verdauung geschieht. Die Nahrungsmittel werden im Munde mit Hilfe der Kauwerkzeuge zerkleinert und mit Speichel vermischt, welcher neben Schleim und mehreren Salzen einen noch nicht genauer gekannten organischen Stoff, Ptyalin oder Speichelstoff, enthält, der wie die Diastase Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln vermag. Die nun in den Magen gelangenden Speisen kommen hier mit dem von der innern Haut (Schleimhaut) des Magens abgesonderten sauren Magensafte in Berührung. Derselbe ist eine freie Milchsäure, Chlorwasserstoffsäure, Kochsalz und eine besondere organische Substanz, Pepsin oder Verdauungsstoff, enthaltende Flüssigkeit, welche theils lösend, theils chemisch umsetzend auf die Speisen wirkt. Diese gehen dadurch zum grossen Theil in eine auflösliche, weisse, breiartige Masse, den Speisebrei oder Chymus, über. Aus dem Magen gelangt der Speisebrei in den Dünndarm, in dessen Anfangstheile (Zwölffingerdarm) er sich mit dem Bauchspeichel (Pancreatische Flüssigkeit) und der Galle vermischt. Die Galle ist eine dickliche, grün-gelbe, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, welche von der Leber abgesondert wird und bei der Verdauung eine wichtige, noch nicht genau gekannte Rolle spielt. Sie enthält hauptsächlich die Natriumsalze zweier stickstoffhaltigen Säuren, der **Glycocholsäure**: $C_{26}H_{43}NO_6$ und der **Taurocholsäure**: $C_{26}H_{45}NSO_7$, und ausserdem einen einwerthigen Alkohol, **Chlolesterin**: $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}\\H\end{matrix}\right\}O$, genannt, Fette und fettsaure Alkalien, Schleim und verschiedene Farbstoffe. Im Allgemeinen bestehen die Veränderungen, welche der Speisebrei im Dünndarm erleidet, darin, dass fort und fort noch Bestandtheile desselben gelöst werden. Alles, was aus dem Speisebrei auflöslich geworden ist, wird auf seinem Wege durch den Darm zum Theil von den Lymphgefässen, zum Theil von den Blutgefässen aufgesaugt und als Nahrungssaft oder Chylus dem Blute zugeführt. Der Chylus ist eine gelbliche, milchähnliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit, in welcher kleine Kügelchen

(Chyluskörperchen oder Lymphkörperchen) umherschwimmen. Nach der Entfernung aus dem Körper gerinnt er nach kurzer Zeit.

**Muskelfibrin** oder **Syntonin** ist der Hauptbestandtheil des Muskelfleisches und wird aus demselben durch salzsäurehaltiges Wasser von $^1/_{10}$ Proc. Säuregehalt ausgezogen; die Lösung durch ein Alkali neutralisirt, erstarrt zu einem gallertartigen Brei, aus dem sich allmählig das Muskelfibrin in Flocken absetzt. Durch seine vollständige Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser und seine Unlöslichkeit in Salpeterlösung ist das Muskelfibrin vom Blutfibrin unterschieden.

**Fleisch.** Das Fleisch besteht aus langen, fein der Quere nach gestreiften, regelmässig nebeneinander gelagerten, zu grösseren oder kleineren Bündeln vereinigten Muskelfasern, die mit Zellgewebe, Nerven und Adern durchwebt, von Fett und einer wässrigen Flüssigkeit, der Fleischflüssigkeit, innig durchdrungen und durch Sehnen mit den Knochen verbunden sind. Die Bestandtheile des Fleisches variiren nach den verschiedenen Thieren, dem Alter und der Nahrung derselben. Für den Nahrungswerth des Fleisches ist insbesondere die Art der Ernährung der Thiere von grosser Wichtigkeit. Bei guter Ernährung nimmt nämlich der Wassergehalt des Fleisches ab und die festen Nahrungsstoffe zu, indem ein Theil des Wassers durch Fett ersetzt wird. So zeigte das Fleisch eines fetten und mageren Ochsen folgende procentische Zusammensetzung:

| | vom fetten | | vom mageren Ochsen | |
|---|---|---|---|---|
| Fett . . . . . . . | 23,9 | 61 Proc. | 8,0 | 40 Proc. |
| Muskelfaser . . . | 35,6 | | 30,6 | |
| Aschenbestandtheile . | 1,5 | | 1,4 | |
| Wasser . . . . . | 39,0 | | 60,0 | |
| | 100,0 | | 100,0. | |

Das Fleisch des fetten Ochsen enthält mithin 21 Proc. mehr feste Nahrungsstoffe als das Fleisch des ungemästeten Thieres. Nach andern Versuchen beträgt der mittlere Gehalt des magern Fleisches an festen Nahrungsstoffen nur 25 Proc. Im Fleisch von gutem Mastvieh erhält demnach der Consument vom Fleischer bei gleichem Gewichte 21—36 Proc. mehr trockne thierische Masse als in dem von ungemästetem Vieh.

Die Aschenbestandtheile des Fleisches bestehen aus den Chloriden, Sulfaten und Phosphaten der Alkalimetalle, den Phosphaten des Calciums und Magnesiums und Eisenoxyd; die auflöslichen Salze sind vorzugsweise Kaliumsalze (saures Kaliumphosphat), während in den auflöslichen Salzen des Bluts die Natriumsalze (Natriumchlorid) vorwiegen.

Behandelt man 100 Th. zerhacktes frisches Ochsenfleisch wiederholt mit Wasser, so lösen sich 6 Th. fester Substanz auf. Von diesen sind 3 Th. Albumin und 3 Th. sonstige, nicht ge-

rinnende Fleischbestandtheile. Die erhaltene Flüssigkeit (Fleischflüssigkeit oder Fleischsaft) ist von anhängendem Blute röthlich gefärbt, reagirt sauer und sondert beim Erhitzen zum Sieden eine schaumige Masse ab, die aus geronnenem Eiweiss und Hämoglobin besteht. Die von dem Gerinnsel getrennte saure Flüssigkeit (Fleischbrühe) enthält Kreatin, Kreatinin, Sarcin, Xanthin, Fleischmilchsäure, Inosinsäure, $^4/_5$ aller Salze des Fleisches und noch andere, zum Theil nicht näher bekannte Substanzen.

Das **Kreatin:** $C_4H_9N_3O_2 . aq.$, erhält man, indem man den wässrigen Auszug des Fleisches durch Aufkochen vom Eiweiss befreit, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden und die vom Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft. Das Kreatin bildet wasserhelle Krystalle, die in Wasser ziemlich löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Mit Säuren geht es Verbindungen ein. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gibt es 1 Molecül Wasser ab und verwandelt sich in **Kreatinin:** $C_4H_7N_3O$. Dieses krystallisirt in farblosen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich, reagirt stark alkalisch und ist überhaupt eine kräftige Salzbasis, die sich mit Säuren zu krystallisirbaren, meist löslichen Salzen verbindet. **Sarcin:** $C_5H_4N_4O$ und **Xanthin:** $C_5H_4N_4O_2$, gehören wie das Kreatin und Kreatinin zu den amidartigen organischen Verbindungen und sind wie diese als Rückbildungsprodukte des Muskelgewebes anzusehen. Die **Inosinsäure:** $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$, ist eine stark saure, syrupähnliche Flüssigkeit von fleischbrühartigem Geschmack.

Um als Genussmittel zu dienen, wird das Fleisch theils gekocht, theils gebraten.

Beim Kochen des Fleisches wird dasselbe in der Regel mit kaltem Wasser angestellt, dieses alsdann zum Sieden erhitzt und so lange darin erhalten, bis das Fleisch gar ist. Hiebei entzieht das Wasser dem Fleische anfangs einen Theil seiner löslichen Bestandtheile. Dieses Auslaugen wird aber bald unterbrochen, denn sowie die Hitze auf 60—70$^0$ gestiegen ist, gerinnt in den äussern Schichten des Fleisches das Eiweiss und verhindert nun, indem es die Kanäle verstopft, das Eindringen des Wassers, und damit die Entfernung der löslichen Fleischbestandtheile. Beim Kochen wirkt ferner das Wasser auch auf die leimgebenden Substanzen und verwandelt dieselben in Leim.

Bei kurzem Kochen erhält man ein saftiges, wohlschmeckendes und nahrhaftes Fleisch, bei längerem Kochen dagegen wird die Muskelfaser hornartig, geschmacklos und unverdaulich. Das gekochte Fleisch enthält vorzugsweise das Fibrin, einen Theil des Albumins im geronnenen Zustande, die unlöslichen Salze und den nicht extrahirten Theil der im Wasser löslichen Substanzen. Die Fleischbrühe hingegen enthält verändertes Fibrin, den extrahirten Theil der löslichen Fleischbestandtheile und Leim. Das in Lösung übergegangen gewesene Eiweiss sammelt sich beim Kochen im geronnenen Zustande auf der Oberfläche in grauen Flocken und wird in der Regel abgeschäumt. Vorhandenes Fett bleibt grösstentheils im Zusammenhange mit dem Fleische, ein kleinerer Theil davon schwimmt auf der Fleischbrühe. Gekochtes Fleisch und Fleischbrühe zusammen geben ein vorzügliches Nahrungsmittel, jedes für sich ist als Nährstoff mangelhaft. Wie man sieht, hat man es ganz in seiner Gewalt, die löslichen Bestandtheile des Fleisches mehr in diesem zurückzuhalten oder mehr in die Fleischbrühe übergehen zu lassen. Will man vorzüglich das gekochte Fleisch verwenden, so legt man zweckmässig das Fleisch in siedendes Wasser, unterhält das Sieden einige Minuten lang und lässt es dann an einer Stelle des Herdes, wo es nur etwa 70$^0$ heiss bleibt, einige Stunden stehen. Hiebei gerinnt das in der äusseren Fleischschicht befindliche Eiweiss und bildet eine Hülle, welche das Eindringen des

Wassers in's Innere verhindert und die löslichen Theile einschliesst. Will man umgekehrt eine gute und reichliche **Fleischbrühe** gewinnen, so mischt man gehacktes Fleisch mit kaltem Wasser, erhitzt es sehr langsam zum Sieden und presst nach minutenlangem Aufwallen aus. Nach dem Durchseihen braucht sie nur mit Kochsalz und den andern Zuthaten, womit man die Fleischbrühe gewöhnlich würzt, versetzt zu werden. Das zurückbleibende vollkommen ausgelaugte Fleisch ist gänzlich geschmacklos und zur Ernährung untauglich.

Dampft man die Fleischbrühe im Wasserbade ab, so erhält man eine dunkelbraune, weiche Masse, welche mit Wasser, dem man etwas Kochsalz zusetzt, eine wohlschmeckende Fleischbrühe gibt und unter dem Namen **Fleischextrakt** im Handel vorkommt. Auf Veranlassung v. **Liebig's** wird solches Fleischextrakt in Südamerika, wo Tausende von Ochsen und Schafen nur der Haut wegen geschlachtet werden, fabrikmässig bereitet und nach Europa gebracht. In kleinen Quantitäten den Suppen zugesetzt, verbessert es dieselben erheblich.

Beim **Braten** des Fleisches wird dasselbe durch blosse Einwirkung der Wärme, mit oder ohne Zusatz von Fett gar gemacht, daher keine Fleischbrühe gewonnen. Durch die starke Hitze wird schnell eine wenig durchdringliche Hülle um das Fleisch gebildet, und es verbleibt in Folge dessen der grösste Theil der Fleischflüssigkeit im Innern desselben. Mit Ausnahme von verdampfendem Wasser und einiger riechenden Substanzen geht nichts von dem Fleische verloren, da man die ausfliessende Fleischflüssigkeit und das ausgebratene Fett als Sauce zu dem Braten geniesst. Geht während des Bratens zuviel der Fleischflüssigkeit in die Sauce über, so wird das Fleisch zähe und hart.

**Pflanzenfibrin.** Das Pflanzenfibrin ist der Hauptbestandtheil des namentlich in den Samen der Getreidearten enthaltenen **Klebers**, dessen Gewinnung S. 548 mitgetheilt ist. Man erhält es durch Behandlung des Klebers mit Alkohol, wodurch derselbe in das im Alkohol unlösliche Pflanzenfibrin und einen darin löslichen Körper, den **Pflanzenleim**, zerlegt wird.

Das Pflanzenfibrin stellt eine grauweisse, elastisch zähe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse dar, die in verdünnten Alkalien leicht löslich ist und dann durch Neutralisiren mit Essigsäure gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure ist es löslich. Beim Keimen der Pflanzen geht das Pflanzenfibrin in einen löslichen, noch nicht rein dargestellten, den Eiweisskörpern ähnlichen Stoff über, **Diastas** genannt. Die Diastase ist in Wasser löslich, die Lösung gerinnt nicht beim Erhitzen, Alkohol aber fällt die unreine Verbindung in Flocken. Sie vermag grosse Mengen von Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln (vgl. S. 549). Sie ist im Malz und Malzauszug enthalten. Das **Brot** verdankt seinen Nahrungswerth ganz besonders dem Gehalt an Kleber.

Im Anschlusse an die Eiweisskörper lassen wir hier das Wesentlichste über eine Reihe dem Thierorganismus eigenthümlicher stickstoffhaltiger Stoffe folgen, welche als Umwandlungsproducte der Eiweisskörper zu betrachten sind. Man theilt dieselbe in zwei Abtheilungen ein:

1) **Albuminoïde** oder nähere Abkömmlinge der Eiweisskörper, welche in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit den Eiweisskörpern noch grosse Uebereinstimmung zeigen.

2) Auswurfstoffe oder entferntere Abkömmlinge der Eiweisskörper, welche durch Oxydation sich aus den letzteren bilden und als Endproducte des Stoffwechsels den Thierkörper mit den Excreten verlassen müssen.

## 1. Albuminoide.

### Leimsubstanzen.

Zu den Leimsubstanzen oder leimgebenden Stoffen gehören die mittleren Partieen der Haut (Lederhaut), die Sehnen des Fleisches, die Bänder der Knochen, der Knochenknorpel, die Wände der Adern und anderer Gefässe, die inneren Schleimhäute, die Zellen des Fettgewebes und viele andere Theile des Thierkörpers. Sie sind im Wasser unlöslich, geben aber bei längerem Kochen damit Leim, d. h. einen in heissem Wasser löslichen und bei dessen Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrenden Körper. Der Leim und die leimgebenden Stoffe sind von den Eiweisskörpern sowohl durch diese Eigenschaft wie durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure, Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid unterschieden.

Man unterscheidet zweierlei Arten von Leim, nämlich den Knochenleim und den Knorpelleim.

Knochen und Knochenleim. Die Knochen bestehen zu $^1/_3$ ihres Gewichtes aus organischen Substanzen wie Knochenknorpel, Fett u. dgl. und $^2/_3$ aus unorganischen Salzen, welche man Knochenerde, Knochenasche nennt; in den weniger festen Knochen und denen jüngerer Thiere ist weniger Knochenerde enthalten. Die Analyse der Knochen eines erwachsenen Menschen ergab:

| | | |
|---|---|---|
| Leimgebende Substanz | 32 | 33 Proc. |
| Fett . . . . . . . | 1 | |
| Calciumphosphat . . | 57 | 67 Proc. |
| Calciumcarbonat . . | 8 | |
| Calciumfluorid . . . | 1 | |
| Magnesiumphosphat . | 1 | |
| | 100. | |

In den Zähnen erhöht sich der Gehalt an Knochenerde über 70 Proc. und das Email der Zähne besteht fast ganz aus letzterer.

Kaltes Wasser löst von den Knochen nichts auf; kocht man sie mit Wasser, so wird ausser dem Fette nur die in den äusseren Theilen liegende Knorpelsubstanz als Leim ausgezogen. Vollständig erfolgt diese Ausziehung nur, wenn man die Knochen der Einwirkung von Dampf von höherer Spannung aussetzt. Lässt man die Einwirkung des gespannten Dampfes nur kurze Zeit andauern, so wird vorzugsweise nur das Fett der Knochen ausgezogen, welches sich gut zur Seifenbereitung eignet. Die entfetteten Knochen sind erst weich und biegsam, werden aber nach

dem Austrocknen so spröde und zerreiblich, dass sie sich leicht zu Pulver zermahlen lassen. Solches gedämpftes Knochenmehl wird wie das gewöhnliche Knochenmehl als Düngemittel verwendet. Ersteres vermag seine düngende Wirkung schneller zu entwickeln, wie letzteres. Behandelt man Knochen mit verdünnter Salzsäure, so löst diese alle unorganischen Salze auf und der Knochenknorpel bleibt in der Form des Knochens als durchscheinend elastische Masse zurück. Der Knorpel kann zu Leim versotten, die saure Knochenerdelösung aber durch Kalk neutralisirt und der Niederschlag zur Phosphorfabrikation oder als Düngemittel verwendet werden. Glüht man Knochen unter Zutritt der Luft, so verbrennt der Knochenknorpel und das Fett vollständig und es bleibt die Knochenerde in Form des Knochens als weisse Masse zurück, welche zur Darstellung von P dient (S. 159). Nimmt man das Glühen der Knochen bei Abschluss der Luft vor, so werden die organischen Substanzen verkohlt und es bleibt ein Gemenge von Kohle und Knochenerde (Knochenkohle oder Beinschwarz) zurück, welches zum Klären und Entfärben von Flüssigkeiten benützt wird (S. 183). Behandelt man die Knochenkohle mit verdünnter Salzsäure, so löst sich die Knochenerde auf und man erhält nach dem Auswaschen und Trocknen von 100 Grm. Knochenkohle nur 10 bis 12 Grm. reine Kohle, welche aber ihrer ausserordentlich feinen Vertheilung wegen viel kräftiger entfärbend wirkt wie gewöhnliche Knochenkohle und Holzkohle. Die Knochen dienen ferner zur Verfertigung verschiedener Geräthe, wozu sie häufig gefärbt werden. Sie nehmen die Farben leicht auf, wenn man sie vorher kurze Zeit in verdünnte Salpetersäure legt.

Knochenleim oder Glutin nennt man den Leim, der durch Kochen der Knochen, der Haut und Sehnen, oder der Schwimmblase gewisser Fische erhalten wird.

Um aus Knochen Leim zu bereiten, werden dieselben durch Auskochen entfettet, durch Behandlung mit Salzsäure von Knochenerde befreit und hierauf durch Kochen in Gallerte verwandelt. Das Kochen geschieht meist in kupfernen Kesseln, die mit einem falschen Siebboden versehen sind, um das Anbrennen der eingelegten Knorpel zu verhindern. Ist die Gallerte erkaltet, so schneidet man sie mittelst Draht in dünne Tafeln und trocknet sie auf aus Bindfaden angefertigten Netzen unter öfterem Umlegen an der freien Luft oder, weil hier leicht Fäulniss eintritt, in schwach geheizten Trockenstuben.

Aus Abfällen von Häuten, Sehnen u. dgl. erhält man Leim, indem man diese durch längere Zeit in Kalkmilch einweicht, um Fett und andere Substanzen wegzubringen, dann mit Wasser wäschst, und wie die Knochenknorpel zu Leim versiedet.

Die innere Haut der Schwimmblase verschiedener Fische, insbesondere des Hausens und Störs, welche unter dem Namen

Hausenblase als Handelsartikel vorkommt, geht schon beim gelinden Wärmen mit Wasser in Leim (Fischleim) über, der durch seine Farb- und Geruchlosigkeit ausgezeichnet ist und zum Appretiren der Seidenzeuge, zur Bereitung von Gelées, von Kitt u. dgl. angewendet wird. Die Hausenblase besteht aus Fäden, die, wenn man sie in Wasser bringt, wohl anschwellen, aber nur zum Theil sich lösen; die Fäden haben ihre Struktur beibehalten und bilden, wenn man sie in eine unreine, trübe Flüssigkeit bringt, gewissermaassen ein zusammenhängendes Netz, in welches sich die niedergeschlagenen und trübenden Theile festsetzen. Eine kaltbereitete Hausenblaselösung eignet sich deshalb vorzüglich zum Klären von Flüssigkeiten wie Wein, Bier u. dgl.

Der reine Knochenleim, welcher den Namen Gelatine führt, ist eine farblose, durchsichtige, amorphe, spröde Masse ohne Geschmack. Die gelben und braunen Sorten stellen den gewöhnlichen Tischlerleim dar. In kaltem Wasser quillt der Leim zu einer undurchsichtigen weichen Masse auf; erwärmt man ihn dann, so löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die, selbst so weit verdünnt, dass sie nur 1 Proc. Leim enthält, beim Erkalten noch gallertartig wird. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren. Dasselbe geschieht, wenn man eine warme Leimlösung mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt (flüssiger Leim). Mit Zucker und Gummi versetzt, bildet der Leim den sog. Mundleim. Eine Leimlösung wird an der Luft leicht sauer und fängt an zu faulen. Tannin erzeugt selbst in sehr verdünnten Leimlösungen einen flockigen gelben Niederschlag, eine Verbindung des Leims mit dem Gerbstoff, welche sich bald in eine dicke, zähe, klebrige Masse verwandelt. Leimlösung ist demnach auch ein Reagens auf Gerbstoffe und kann zur massanalytischen Betimmung des Gerbstoffgehaltes der gerbstoffhaltigen Pflanzentheile benutzt werden. Von Alaun, Blei- und Ferrisalzen werden Knochenleimlösungen nicht gefällt.

Ausser als Klebmittel findet der Leim noch zum Appretiren von Zeugen, zum Schönen (Klären) verschiedener, besonders gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten u. s. w. Verwendung.

**Knorpel und Knorpelleim.** Mit dem Namen Knorpel bezeichnet man die weiche, elastische Substanz des sogenannten permanenten Knorpels, den wir in der Nase, den Ohren, der Luftröhre, den Rippenknorpeln etc. antreffen, sowie der Knochen, ehe sich in ihnen Knochenerde abgelagert hat.

Knorpelleim oder Chondrin wird durch Kochen der permanenten Knorpel und der Knochenkorpel vor der Ossification dargestellt. Er ist dem Knochenleime sehr ähnlich und unterscheidet sich von demselben dadurch, dass er aus seiner Lösung durch Alaun, Blei- und Ferrisalze gefällt wird. In gewerblicher

Beziehung wird zwischen beiden Leimarten kein Unterschied gemacht.

**Haut des Thierkörpers.** Man kann an der Haut der höheren Thiere drei wesentlich verschiedene Schichten wahrnehmen: Oberhaut, Lederhaut und Unterhautzellgewebe. Die äusserste Schicht der Oberhaut oder Epidermis, die Hornschicht, ist aus platten, vertrockneten, aus Hornsubstanz bestehenden Zellen gebildet. Unter dieser äussersten, sich beständig abnützenden Schicht, findet sich die Schleimschicht (der Malpighi'sche Schleim), welche aus vollen, mit Flüssigkeiten und Kernen ausgefüllten Zellen besteht, die sich in dem Maasse, als sie sich der Hornschicht nähern, abplatten und austrocknen. Beide Schichten enthalten weder Gefässe noch Nerven. Unter der Schleimschicht liegt die Lederhaut, die eigentliche Hauptmasse der Haut, welche aus sehr festen Bindegewebsfasern gebildet und von Blutgefässen und Nerven durchzogen ist. Der unterste Theil der Haut, das Unterhautzellgewebe, ist aus lockerem Bindegewebe zusammengesetzt und enthält zweierlei Arten von Drüsen und Kanälen, von denen die einen, die Schweissdrüsen, eine wässrige, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäureanhydrid, Harnstoff, Kochsalz etc. enthaltende Flüssigkeit, den Schweiss, die anderen, die Talgdrüsen, eine fettige Masse, die Hautschmiere, absondern. Die Haut setzt sich als Auskleidung der innern Organe fort, nimmt aber dort eine andere Beschaffenheit an. Sie erscheint als Schleimhaut, ein an der Oberfläche thierischen Schleim absonderndes weiches Gewebe. Die chemische Beschaffenheit dieses Gewebes, sowie des thierischen Schleimes ist noch wenig bekannt.

Bleibt die thierische Haut in feuchtem Zustande an der Luft liegen, so geht sie sehr rasch in Fäulniss über, trocknet man sie, so wird sie hart und spröde. Durch Einwirkung mancher Körper, wie Gerbstoffe, Metallsalze, Fette, wird die thierische Haut zu Leder, welches weich, geschmeidig, biegsam, bis zu einem gewissen Grade wasserdicht ist und der Fäulniss widersteht. Es wird diese Wirkung dadurch hervorgebracht, dass entweder die Bindegewebsfasern der Haut sich mit den Gerbsäuren, Metalloxyden und Oxydationsprodukten der Fette und fetten Oele chemisch verbinden oder dieselben blos mechanisch fixiren, wodurch an der Oberfläche der einzelnen Gewebsfasern unlösliche Schichten entstehen, welche Luft und Feuchtigkeit abhalten und das Zusammenkleben der einzelnen Fasern beim Trocknen verhindern. Die Umwandlung der Häute in Leder ist Aufgabe der Gerberei.

**Gerberei.** Ehe die thierischen Häute dem Einfluss der Gerbemittel unterworfen werden können, müssen sie gereinigt werden und zwar aussen — an der Narbenseite — von den Haaren, innen — an der Fleisch- oder Aasseite — von dem Zellgewebe und den anhängenden Theilen von Fleisch, Fett u. s. w. Man weicht zu diesem Zwecke die Häute in reinem Wasser ein, wascht sie

aus und entfernt auf dem Schabebaum mittelst eines stumpfen Messers die an der Fleischseite noch befindlichen Zellgewebtheile, worauf man sie zum Enthaaren durch das Kalken oder Schwitzen vorbereitet. Das Kalken nimmt man in Kalkgruben oder Kalkäschern vor, welche mit dünner Kalkmilch angefüllt sind. Der Kalk bewirkt eine Auflockerung der Hornschicht der Haut und der Haarwurzeln, welche sackartige Einstülpungen jener Hornschicht sind. Das Schwitzen wendet man statt des Kalkens bei starken Häuten an, welche zu Sohlleder u. dergl. dienen sollen. Man salzt die Häute an der Fleischseite ein und legt sie in grosse Behälter (Schwitzkästen) so übereinander, dass sich immer zwei Fleischseiten und zwei Haarseiten berühren. Die Auflockerung der Oberhaut wird hier durch die alsbald eintretende Fäulniss bewirkt, die man so leiten muss, dass die Festigkeit der Lederhaut nicht darunter leidet. Sind die Häute durch das Kalken oder Schwitzen so weit verändert, dass man die Haare leicht ausziehen kann, so wäscht man sie aus und schabt die Haare mit einem stumpfen Messer ab, wobei auch die Oberhaut entfernt und die obere Seite der Lederhaut (Narbe) blossgelegt wird. Die gereinigte Haut, Blösse genannt, muss für die Lohgerberei noch dem Schwellen unterworfen werden. Dieses bezweckt die Entfernung aller von den früheren Operationen zurückgebliebenen Alkalien und eine Auflockerung des Bindegewebes, damit dieses leichter und vollständiger mit den Gerbemitteln gesättigt werden kann. Man benutzt dazu Flüssigkeiten, welche freie Säuren enthalten und zwar entweder verdünnte Schwefelsäure oder die weisse Beize, gegohrenes Gerstenschrot, in welchem Essig- und Milchsäure als wirksame Bestandtheile auftreten, oder die rothe Beize, ein mit alter gebrauchter Lohe hergestellter wässriger Aufguss, in welchem sich bald eine von Bildung organischer Säuren (Essig-, Butter-, Milch-, Gallussäure) begleiteter Gährungsprozess einstellt.

Nachdem die Häute die angeführten Vorarbeiten durchgemacht haben, werden sie dem eigentlichen Gerbeverfahren unterworfen, und man unterscheidet je nach den in die Haut einzuführenden Substanzen drei Arten von Gerberei: Rothgerberei, Weissgerberei und Sämischgerberei.

Roth- oder Lohgerberei. In der Rothgerberei benützt man zum Gerben vorzugsweise Eichenrinde (Eichenlohe); ausserdem gebraucht man aber auch noch folgende gerbstoffhaltige Pflanzenstoffe: Galläpfel, Knoppern, Rinden von Nadelholzbäumen und anderen Bäumen, Schmack, Catechu, Kino, Bablah und Divi-divi. Man unterscheidet ein Gerben in Lohgruben und ein Gerben in der Lohbrühe. Nach der ersteren Methode werden die Häute in 8—10 Fuss tiefe Gruben abwechselnd mit der Lohe geschichtet, mit Wasser übergossen und die Grube bedeckt. Nach 2—3 Monaten werden die Häute herausgenommen und mit frischer Lohe, aber verkehrt eingelegt, welche Operation so oft wiederholt werden muss, bis die Häute gar sind, was man daran erkennt, dass sie auf dem Querschnitte keine rohe Haut mehr zeigen. Die Häute werden dann abgespült, gepresst, getrocknet und durch Stampfen und Walzen geebnet; durch das Gerben hat sich das Gewicht um $^1/_3$ vermehrt. Beim Gerben in der Lohbrühe, welches schneller zum Ziele führt und deshalb auch Schnellgerberei genannt wird, legt man die Häute erst in einen verdünnten und dann in einen stärkeren und zuletzt in ganz concentrirten Auszug der Lohe.

Weiss- oder Alaungerberei. Als Gerbemittel wird ein Gemenge von Alaun und Kochsalz (also Aluminiumchlorid) oder ausnahmsweise Aluminiumacetat verwendet. Man zieht die Häute, vorzüglich Hammel-, Schaf- und Ziegenfelle, mehrmals durch die Gerbebrühe, lässt sie dann einen Tag übereinander geschichtet liegen, worauf sie ausgewaschen und getrocknet werden. Die durch die letzte Operation bewirkte Steifigkeit wird den Fellen durch das Stollen — Ausziehen über einem abgerundeten stumpfen Eisen — benommen. Zu Handschuhen werden die Häute von jungen Ziegen und Lämmern mittelst eines Gemisches von Alaun, Kochsalz, Weizenmehl, Eidottern und Wasser gegerbt und darauf gestollt, wonach man das Glänzen oder Glaciren folgen lässt, welches durch Bearbeiten der reinen oder mit Eiweiss, Gummi oder Traganth angestrichenen Narbe mittelst der Blankstosskugel geschieht. — Die

weissgahren Leder zeichnen sich von den lohgahren durch einen höheren Grad von Weichheit und Geschmeidigkeit aus, sind aber nicht so fest als diese.

Sämischgerberei. Die gerbende Substanz ist Fett. Die Häute, vorzüglich Gemsen-, Hirsch-, Reh-, Ziegen- und Schaffelle, werden nach dem Enthaaren in einer Kleienbeize geschwellt und hierauf mit Thran eingerieben und an die Luft gehängt. Das Fett erleidet an der Luft eine eigenthümliche Veränderung durch Oxydation. Diese Veränderung wird vollständig, wenn man die Felle in einer Kammer auf einen Haufen schichtet und so lange liegen lässt, bis sie gelb geworden sind. Um das nur mechanisch aufgenommene Fett zu entfernen, werden die Felle mit einer lauwarmen Lösung von Potasche gewaschen und hierauf getrocknet. Die sämischgahren Leder werden wegen ihrer Weichheit besonders zu Bekleidungsgegenständen verarbeitet.

## Hornstoff oder Keratin.

Der Hornstoff bildet die Hauptmasse der Oberhaut (Epidermis) der thierischen Haut und der Fortsetzungen und Bedeckungen derselben, wie der Nägel, Klauen, Hörner, Haare, Borsten, Federn, des Fischbeins und Schildpatts. Er kommt in seiner chemischen Zusammensetzung mit den Eiweisskörpern und den Leimsubstanzen darin überein, dass er so reich an N ist wie diese, unterscheidet sich aber von denselben durch seinen hohen Schwefelgehalt, welcher in manchen Hornstoffen 5 Procent erreicht. Dieser reiche Schwefelgehalt ist die Ursache, dass Haare, Federn, Horn etc. durch Erwärmen mit einer Bleiauflösung geschwärzt werden, indem sich eine Schicht von Bleisulfid bildet. In Wasser, Alkohol und Aether ist der Hornstoff unlöslich, durch Kochen mit Wasser wird er weich und quillt auf, gibt aber keinen Leim. Alle Horngebilde gehören zu den abgestorbenen unempfindlichen Theilen des Thierkörpers. Sie lösen sich leicht in Alkalien auf; Säuren schlagen aus dieser Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine gallertartige stickstoffreiche Substanz nieder. Die Aschenbestandtheile, unter denen gewöhnlich das Calciumphosphat vorherrscht, wechseln nach der Abstammung des Hornstoffes und zeichnen sich bei den Haaren und Vogelfedern durch einen namhaften Gehalt an Kieselsäureanhydrid aus. Salpetersäure färbt die meisten Horngebilde gelb.

Die grösseren Massen von Horngebilden werden zu Kämmen, Messerheften und verschiedenen anderen Geräthen, die Wolle, das gekräuselte Haar verschiedener Wiederkäuer, zu Gespinnsten und Geweben verarbeitet; ferner dienen die als Abfälle vorkommenden Hornsubstanzen als Düngemittel.

## Fibroïn.

Das Fibroïn findet sich in der Seide und in den sogenannten Herbstfäden. Wird rohe Seide längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst sich eine leimartige Substanz, das Sericin (Seidenleim): $C_{15}H_{25}N_5O_8$, auf, während Fibroïn: $C_{15}H_{23}N_5O_6$, zurückbleibt. Das Fibroïn bildet eine weisse, weiche, in Wasser, Alkohol und Aether

unlösliche Masse; von ammoniakalischer Kupferlösung und kochenden concentrirten Laugen wird es aufgelöst.

## 2. Auswurfstoffe.

(Excremente.)

Diejenigen Bestandtheile der genossenen Nahrungsmittel, die zur Ernährung, d. h. zur Umwandlung in Blut nicht verwendbar sind, sowie die während des Lebensprocesses gebildeten, für diesen aber nicht mehr brauchbaren Verbindungen und Bestandtheile des Thierkörpers werden entweder durch Haut und Lunge in Gasform oder durch die Nieren in flüssiger Form, als Harn, oder durch den Darm in fester Gestalt, als feste Excremente, aus dem Körper abgeschieden.

### a. Flüssige Excremente (Harn).

Der Harn ist die in den Nieren aus dem Blute abgesonderte, von da in die Harnblase und von dieser aus dem Körper tretende wässrige Flüssigkeit, durch welche die in den genossenen Nahrungsmitteln enthaltenen löslichen Salze, sowie die während des Lebensprozesses gebildeten, zu diesem aber nicht mehr nöthigen Stickstoffverbindungen aus dem Organismus entfernt werden. Die Zusammensetzung des Harns ist eine sehr verschiedene, je nach den verschiedenen Thierklassen und je nach den Ernährungsverhältnissen derselben. Der N ist in dem Harn entweder als Harnstoff (46 Proc. N) oder als Harnsäure (33 Proc. N) oder als Hippursäure, Kreatin, Kreatinin enthalten.

Der Harn des Menschen ist klar, von eigenthümlichem Geruch, reagirt sauer und enthält viel Harnstoff, aber wenig Harnsäure. Er hat im Durchschnitt die folgende Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| Harnstoff . . . . . . | 2,4 | 5,5 Proc. |
| Harnsäure . . . . . . . | 0,1 | |
| Farbstoff, Schleim u. s. w. | 1,5 | |
| Salze . . . . . . . . | 1,5 | |
| Wasser . . . . . . . . | 94,5 | |
| | 1000. | |

Die Salze bestehen vorherrschend aus den Chloriden, Sulfaten und Phosphaten der Alkalimetalle, Calcium- und Magnesiumphosphat.

Beim ruhigen Stehen setzt der Harn Schleim ab, nimmt einen ammoniakalischen Geruch, basische Reaction an, bedeckt sich mit einer weissen, schleimigen Haut und bald darauf bilden sich auch am Boden des Gefässes weisse wolkige Massen, welche Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat enthalten. Bei dieser fauligen Zersetzung des Harns gehen die Stickstoffverbindungen in Ammonium-

carbonat über, woher es kommt, dass der gefaulte Harn alkalisch reagirt und nach Ammoniak riecht. Es tritt diese Zersetzung insbesondere schnell ein, wenn der frische Harn mit altem oder dem Absatz daraus, Blasenschleim etc. zusammenkommt, welche als Fermente wirken.

Durch Krankheit erfahren die Bestandtheile des Harns mannigfache Aenderungen. Zuweilen wird derselbe neutral oder sogar alkalisch und ist dann stets trübe durch abgeschiedene Phosphate. Oder er wird zu concentrirt und setzt beim Erkalten graue oder röthliche Sedimente von harnsauren Salzen ab. In manchen Krankheiten findet man im Harn Eiweiss, in anderen Gallenbestandtheile, in noch anderen Traubenzucker. Oefters setzen sich schwer lösliche Bestandtheile des Harns schon in den Harnwegen ab und bilden dann den Harngries oder die Harnsteine.

Der Harn der Fleischfresser kommt in seiner Zusammensetzung im Allgemeinen mit jenem des Menschen überein.

Der Harn der Pflanzenfresser ist trübe, reagirt stark alkalisch, enthält nur wenig Harnstoff, selten Harnsäure, dagegen Hippursäure. Phosphate fehlen in der Regel gänzlich, da die Futtermittel dieser Thiere so reich an Calcium- und Magnesiumverbindungen sind, dass alle Phosphorsäure des Futters dadurch unlöslich gemacht wird und mit den festen Excrementen abgeführt wird; die alkalische Reaction rührt von Kaliumcarbonat her. — Der Harn der Haus- und Zuchtthiere ist wegen seines reichen Gehaltes an löslichen Stickstoffverbindungen und Salzen, vorzüglich Kaliumsalzen, ein schnell und kräftig wirkendes Düngemittel.

Der Harn der Vögel und Schlangen wird mit den festen Excrementen zugleich entleert. Der Koth dieser Thiere ist daher ein Gemenge beider; er bildet eine weisse, breiige, nach dem Trocknen erdige Masse, die im Wesentlichen aus Harnsäure und harnsauren Salzen besteht.

Unter dem Namen Guano kommt ein vortreffliches Düngemittel in den Handel, welches in regenlosen Küstengegenden Südamerikas und auf verschiedenen Inseln sich aus den aufgehäuften Excrementen von Vögeln, besonders Pelekanen, gebildet hat. Der Guano enthält vorzüglich Ammoniumurat und Ammoniumoxalat, Phosphate und Sulfate der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, sowie humusartige und thonige Substanzen. Er löst sich etwa zur Hälfte im Wasser und hinterlässt beim Glühen etwa ein Drittel Asche.

**Harnstoff, Carbonyldiamid oder Carbamid:** $CH_4N_2O = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Diese Verbindung findet sich ausser im Harne, als dessen Hauptbestandtheil auch noch in geringer Menge im Blute und einigen

thierischen Säften. Man erhält dieselbe, wenn man Menschenharn im Wasserbade zur Trockene verdampft und den Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, welcher den Harnstoff auflöst. Durch Verdunstung des Alkohols erhält man Harnstoffkrystalle, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden. Künstlich kann man den Harnstoff auf verschiedene Weise darstellen, so bildet er sich beim Erhitzen des isomeren Ammoniumcyanats:

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\CN\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Ammoniumcyanat. Harnstoff.

sowie beim Erhitzen von Carbonylchlorid mit Ammoniak im zusammengeschmolzenen Rohre:

$$\left.\begin{matrix}CO\\Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Carbonylchlorid. Ammoniak. Harnstoff. Chlorwasserstoff.

Der Harnstoff krystallisirt in langen gestreiften nadelförmigen Prismen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bitterlich kühlend, ähnlich wie Salpeter, schmecken. Er verbindet sich als zusammengesetztes Ammoniak mit Säuren zu Salzen, von denen die mit Salpetersäure und Oxalsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Auch mit Oxyden geht der Harnstoff Verbindungen ein; unter diesen ist die Verbindung mit Quecksilberoxyd unlöslich in Wasser und dient, um die Menge Harnstoff im Harn zu bestimmen. Erhitzt schmilzt der Harnstoff, stärker erhitzt zersetzt er sich in Ammoniak, Cyanursäure und andere Produkte. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Wasseraufnahme in Ammoniumcarbonat:

$$CH_4N_2O + 2H_2O = (NH_4)'_2CO_3.$$

Dieselbe Zersetzung des Harnstoffs erfolgt, wenn man ihn mit Schwefelsäure oder Kaliumhydroxyd erhitzt oder wenn er mit faulenden Substanzen zusammenkommt.

Ersetzt man in dem Harnstoff 1, 2 oder 3 Atome H durch Alkohol- oder Säureradicale, so erhält man die sogenannten zusammengesetzten Harnstoffe, wie z. B. Diäthylharnstoff:

$$\left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)'_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$ Acetylharnstoff: $$\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}N_2.$$

Der Harnstoff entsteht im Organismus durch Oxydation der stickstoffhaltigen Gewebe des Körpers, und ist deshalb die quantitative Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs als Maass für den in den stickstoffhaltigen Geweben vor sich gehenden Stoffwechsel für ärztliche Zwecke sehr wichtig. Man versetzt zu diesem Zwecke zwei Volumen des Harns mit einem Volum eines Gemisches von gleichen Theilen kalt gesättigter Lösungen von Bariumhydroxyd und Bariumnitrat, um die darin enthaltene Phosphorsäure und Schwefelsäure auszufällen, filtrirt, misst von dem Filtrat 15$^{ccm.}$ ab und tropft

zu dem Filtrate aus einer Bürette so lange eine titrirte Lösung von Mercurinitrat, bis eine herausgenommene Probe durch Natriumcarbonat gelb gefärbt wird. Der entstandene Niederschlag enthält auf ein Mol. Harrstoff 2 Mol. Quecksilberoxyd. Die Quecksilberlösung wird am zweckmässigsten so titrirt, dass 1ccm. 0,01g Harnstoff entspricht; die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter gibt dann an, wie viel Centigramme Harnstoff in 1ccm. des Harns enthalten sind.

**Harnsäure:** $C_5H_4N_4O_3$. Diese Säure findet sich in kleiner Menge im Harn des Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, ferner in manchen Harnsteinen und in reichlichster Menge in den Excrementen der Vögel und Schlangen. Man stellt sie aus dem Guano dar, indem man denselben mit verdünnter Natriumlauge kocht, die so gewonnene Lösung des Natriumurats filtrirt und siedend heiss in verdünnte heisse Schwefelsäure giesst. Die gefällte Harnsäure wird ausgewaschen und getrocknet.

Die Harnsäure stellt ein weisses, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver dar, das nur wenig in Wasser löslich ist; wegen dieser Schwerlöslichkeit sondert sich die Harnsäure zuweilen von selbst aus dem Harn aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst, aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Harnstoff, Cyanursäure, Cyanwasserstoffsäure, Ammoniumcarbonat und andere Körper. Bei der Fäulniss des Harns geht sie schliesslich in Ammoniumcarbonat über. Lässt man Excremente, welche reich an Harnsäure sind, längere Zeit an der Luft liegen, so verwandelt sich letztere allmählig in Ammoniumoxalat; daher der in manchen Guanosorten bedeutende Gehalt an letzterer Verbindung. Mit oxydirenden Substanzen behandelt, gibt die Harnsäure eine grosse Anzahl von Zersetzungsprodukten, welche zum grössten Theile aus zusammengesetzten Harnstoffen bestehen. Die wichtigeren derselben sind: Alloxan, Alloxansäure, Parabansäure, Oxalursäure, Alloxanthin, Dialursäure und Purpursäure. Das Ammoniumsalz der letzteren Säure findet in der Färberei unter dem Namen Murexid Anwendung. Es entsteht, wenn man Harnsäure in verdünnter Salpetersäure auflöst, vorsichtig bis zum beginnenden Rothwerden verdunstet, dann mit Ammoniak sättigt und mit halbheissem Wasser verdünnt. Das Salz krystallisirt beim Erkalten in metallglänzenden grünen Krystallen aus, welche die Zusammensetzung: $(NH_4)C_8H_4N_5O_6$ haben und mit Wasser eine prachtvoll purpurfarbene Lösung geben, welche auf Zusatz von Kaliumlauge schön blau wird. Mit Hilfe dieser Reaction ist man im Stande, die kleinsten Mengen von Harnsäure zu erkennen.

Urate oder harnsaure Salze. Die Harnsäure ist dihydrisch und gibt daher zwei Reihen von Salzen. Sie sind alle schwer oder unlöslich in Wasser; die normalen sind im Allgemeinen leichter löslich als die sauren, werden aber schon durch Kohlensäureanhydrid in saure Salze verwandelt.

**Hippursäure:** $C_9H_9NO_3$, ist ein nie fehlender Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser; auch im menschlichen Harn ist

sie in geringer Menge enthalten. Man stellt sie aus frischem Pferde- oder Kuhharn dar, indem man diese bis auf $^1/_4$ ihres Volums eindampft, mit Salzsäure versetzt und 12 Stunden stehen lässt. Der abfiltrirte Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Die Hippursäure bildet lange weisse Nadeln, welche sich leicht in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser lösen. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasser in Benzoesäure und Glycolaminsäure. Umgekehrt bildet sich die Hippursäure aus Benzoesäure oder solchen Substanzen, welche leicht Benzoesäure bilden, wie Bittermandelöl, beim Durchgang durch den menschlichen oder thierischen Körper und erscheint als solche im Harn. Nach diesem Verhalten muss die Hippursäure als Glycolaminsäure betrachtet werden, in welcher 1 At. H durch das einwerthige Säureradial Benzoyl: $C_7H_5O$, ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_2(H_2N)'O \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_2(C_7H_5O\,.\,HN)'O \end{matrix}\right\}O$$

Glycolaminsäure. Hippursäure.

Mehrere andere hieher gehörige stickstoffhaltige Thierkörperbestandtheile wie das Kreatin, Kreatinin, Sarcin, Xanthin und die Inosinsäure sind bereits früher (S. 571) erwähnt worden.

## b. Feste Excremente (Fæces).

Die festen Excremente bestehen im Wesentlichen aus denjenigen Bestandtheilen der Nahrungsmittel, welche nicht in die Blutcirculation übergegangen sind, weil sie entweder nicht aufgelöst, nicht verdaut werden können, oder weil eine grössere Quantität davon in den Magen gelangte, als der Organismus zur Zeit sich anzueignen im Stande war; ausserdem enthalten sie die im Darmkanal abgesonderten und theilweise veränderten Substanzen, wie Galle, Bauchspeichel und Darmsaft. Die Menschenexcremente enthalten ungefähr 20 Proc. organische Stoffe, 5 Proc. unorganische Stoffe, hauptsächlich Phosphate, und 75 Proc. Wasser. Die Excremente der Pflanzenfresser enthalten eine grosse Menge Pflanzenfaser, Chlorophyll, Wachs, Schleim und die ganze Menge der aus dem Organismus abgeschiedenen Phosphorsäure, da diese Säure, wie erwähnt, in ihrem Harn ganz fehlt.

Die festen Excremente sind wegen ihres reichen Gehaltes an Stickstoffverbindungen, welche bei der Fäulniss in Ammoniumverbindungen übergehen, sowie wegen ihres Gehaltes an unorganischen Verbindungen, namentlich an Calcium- und Magnesium-Phosphat, vorzügliche Düngemittel. Der Landwirth wendet sie gewöhnlich in gefaultem Zustande an, da sie dann am günstigsten wirken. Durch zeitweises Begiessen der Excremente mit Harn, welcher hier als Ferment wirkt, wird die faulige Zersetzung beschleunigt.

Um das Verdunsten des hiebei erzeugten flüchtigen Ammoniumcarbonats zu verhindern, ist es vortheilhaft, in die Düngerstätten und Jauchebehälter von Zeit zu Zeit Gyps, verdünnte Schwefelsäure oder Eisenvitriol zu bringen, wodurch Ammoniumsulfat gebildet wird (vgl. S. 275 und 336).

## Anhang zu der Gruppe der Eiweisskörper.

### Fäulniss und Gährung.

Viele organische Substanzen erleiden, wenn sie der Luft ausgesetzt oder auch nachher ohne Luftzutritt aufbewahrt werden, Zersetzungen, ohne dass andere Stoffe mit ihnen in chemische Wechselwirkung treten. Man pflegt eine solche freiwillige, d. h. ohne weiteres Zuthun eintretende Zersetzung organischer Stoffe Fäulniss und die Stoffe selbst fäulnissfähige Stoffe zu nennen. Zu denselben gehören die stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere, inbesondere die oben beschriebenen Eiweisskörper und Leimsubstanzen.

Die fäulnissfähigen Körper faulen, theils weil ihnen überhaupt das Bestreben, sich molecular zu verändern, innewohnt, theils weil die in der Luft stets anwesenden Keime von Pflanzen- und Thierorganismen Anlass zur Fäulniss geben. Sobald diese Keime in die fäulnissfähigen Stoffe gelangen, verwenden sie dieselben zu ihrer Ernährung und entwickeln sich mit grosser Schnelligkeit zu mikroskopischen Pflänzchen (Hefe, Schimmel, Pilze) oder mikroskopischen Thierchen (Infusorien), durch deren Lebensprocess und Absterben die Bildung der zahlreichen Verbindungen veranlasst wird, die wir im Verlauf des Fäulnissprocesses auftreten sehen.

Die in Zersetzung begriffenen, sowie die in ihrer Umbildung in Bestandtheile der Pilze und Infusorien begriffenen fäulnissfähigen Stoffe sind im Stande, die chemische Thätigkeit, welche in ihren Molecülen stattfindet, auf benachbarte Molecüle solcher Stoffe überzutragen, welche für sich nicht faulen, und diese dadurch zum Zersetzen oder Zerfallen zu disponiren. Es sind nun hier zwei wohl unterscheidbare Fälle möglich: entweder geht die Umsetzung in dem durch Berührung mit der faulenden Substanz chemisch erregten Körper in demselben Sinne vor sich, wie in dem Erreger dieser Thätigkeit, oder Letzterer veranlasst in der sonst indifferenten Substanz durch die Berührung wohl eine entschiedene Zersetzung, diese hat aber mit dem Umwandlungsprozess, welcher den nächsten Anstoss dazu gab, nichts gemein, sondern verfolgt ihre eigene Richtung und endigt unabhängig von dem nebenbei vor sich gehenden Umwandlungsprozess des fäulnissfähigen Körpers mit der Bildung einiger wenigen einfacheren Gruppen, welche bloss aus den Elementen des Körpers, höchstens

unter Vermittelung des Wassers entstanden sind. So ist die Hauptmasse des Holzes, die Cellulose, der Fäulniss nicht fähig; sie geht aber durch die eiweissartigen Stoffe, welche in den Saftbestandtheilen des Holzes vorhanden sind, unter geeigneten Umständen in Fäulniss über, verändert sich und erleidet eine ganz entsprechende Zersetzung wie die Eiweisskörper. Eine Zuckerlösung erleidet keine Zersetzung, solche tritt aber alsbald ein, wenn die Lösung mit Hefe versetzt wird. Der Rohrzucker wird hiebei zuerst in Traubenzucker und Fruchtzucker umgewandelt und diese hierauf in Alkohol und Kohlensäureanhydrid übergeführt. Diese Zersetzung des Rohrzuckers hat mit dem Umwandlungsprozess der Theile der Hefe nichts gemein. Eine Zersetzung der ersteren Art fällt unter den Begriff der Fäulniss, eine Zersetzung der letzteren Art nennt man Gährung: die erregenden, die Fäulniss oder Gährung hervorrufenden Körper nennt man Fermente und unterscheidet a) nicht organisirte, z. B. Diastase, die löslichen Bestandtheile der Hefe, und b) organisirte, z. B. Hefe.

Der Eintritt der Fäulniss und Gährung ist von folgenden Bedingungen abhängig:

1) Gegenwart von atmosphärischer Luft. Sie leitet die Fäulniss oder Gährung ein, indem sie entweder den fäulnissfähigen Körper zur Fermentbildung geschickt macht oder die die Fäulniss und Gährung hervorrufenden pflanzlichen und thierischen Keime liefert; hat die Fäulniss oder Gährung einmal begonnen, so kann man den Zutritt von Luft abhalten, ohne dass damit die Fäulniss- oder Gährungserscheinungen aufhören.

2) Gegenwart von Wasser. Bei allen Fäulniss- und Gährungserscheinungen ist Wasser mit im Spiel; es vermittelt entweder als Lösungs- oder Verdünnungsmittel die nöthige Beweglichkeit der Molecüle oder betheiligt sich gleichzeitig mit seinen Elementen an der Zersetzung.

3) Eine bestimmte Temperatur. Fäulniss und Gährung treten nur bei einer Temperatur ein, welche über $0^0$ und unter $100^0$ liegt; am besten bei $20^0$ bis $30^0$.

### a. Fäulniss (Verwesung, Vermoderung).

Befindet sich ein fäulnissfähiger Körper in Berührung mit der atmosphärischen Luft und sind die übrigen Bedingungen der Fäulniss erfüllt, so beginnt dieselbe in einem Theile des Körpers und setzt sich dann mit oder ohne weitere Mitwirkung der Luft durch seine ganze Masse fort. Wird die Luft nach eingetretener Fäulniss ganz oder nahezu ganz abgesperrt, so ist der Vorgang auf die sich umlegenden Elementarmolecüle beschränkt. Man beobachtet dann immer die Bildung von Kohlensäureanhydrid. Letzteres kann nur auf Kosten des in der Substanz enthaltenen

O entstehen. Obwohl nun aus der zurückbleibenden Masse in dieser Weise C entfernt wird, die absolute Menge desselben sich also namhaft vermindert, so steigert sich doch die relative Quantität im Rückstande, da auf je 12 Th. C. gleichzeitig immer 32 Th. O austreten. Zudem verbindet sich ein Theil des in der Substanz enthaltenen H mit dem vorhandenen O zu Wasser, ein anderer Theil mit dem N zu Ammoniak, wodurch die procentische Menge des C immer mehr gesteigert wird, so dass man als nächstes Resultat ein weit kohlenstoffreicheres Gemenge erhält, als die ursprüngliche Substanz gewesen, was sich auch durch die dunkle Färbung des Produktes kund gibt. Der Vorgang hat, wie wir sehen, in mancher Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit der Verkohlung (trockene Destillation). Die eben erwähnten drei einfachen Verbindungen sind jedoch keineswegs die einzigen flüchtigen, gasförmig entweichenden Produkte, welche sich bei dem Fäulnissprozesse bilden. Es entstehen gleichzeitig verschiedene Kohlenwasserstoffe und, wenn S zugegen war, Schwefelwasserstoff, ferner eine grosse Anzahl übelriechender bis jetzt noch wenig gekannter Substanzen, die in wechselnden, durch unmerkliche Abänderung der Umstände veranlassten Modificationen und Quantitäten auftreten und entweder gasförmig entweichen oder das rückständige Gemenge bilden. Bei diesen sehr complicirten Vorgängen nimmt auch das Wasser einen wesentlichen Antheil an der Zersetzung, indem seine Elemente hiezu in mannigfacher Weise verwendet werden.

Bleiben die faulenden Stoffe in Berührung mit der atmosphärischen Luft, so erleidet die Fäulniss in ihrem Verlaufe und Resultate namhafte Umänderungen. Die faulende Substanz geht dann durch eine grosse Reihe von Zwischengliedern schliesslich in die einfachsten Zerlegungs- und Oxydationsprodukte, in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak über, welches letztere durch den eingeleiteten Oxydationsprozess zum Theil in Salpetersäure übergeführt wird. Da aber der O in die sich zerlegende (faulende) Masse nicht an allen Orten gleichförmig eindringen kann, so gehen neben der Oxydation auch die der Fäulniss eigenthümlichen Zersetzungen ebenfalls vor sich. Während bei der Fäulniss bei Abschluss der Luft stets kohlenstoffreiche Massen zurückbleiben, endigt hier der Prozess, allerdings oft erst nach sehr langer Zeit, mit einem vollständigen Verschwinden der organischen Substanz, da diese schliesslich blos Wasser, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak liefert. Man nennt die Fäulniss, wenn sie bei ungehindertem Luftzutritt stattfindet, Verwesung, oder wenn sie wegen mangelhaften Luftzutritts sehr langsam erfolgt, Vermoderung.

**Humus.** Mit dem Namen Humus bezeichnet man ein Gemenge von braunen oder schwarzen, unkrystallisirbaren, wenig charakterisirten Stoffen, in welche die Pflanzen- und Thierstoffe, während sie verwesen oder vermodern, zerfallen. Diese Substanzen

finden sich vorzugsweise in der Ackererde, im Torf, in Mineralwässern und in den Ueberresten untergegangener Vegetationsperioden. Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen hat man folgende sieben Humuskörper unterschieden:

Quellsäure, Quellsalzsäure, Ulminsäure, } für sich in Wasser löslich.

Huminsäure, Geïnsäure } in Alkalien löslich.

Humin, Ulmin } in Wasser und Alkalien unlöslich.

Alle diese Körper sind in fortwährender Umsetzung begriffen; sie stellen desshalb wohl schwerlich selbstständige Verbindungen vor, sondern sind muthmasslich Gemenge verschiedener Substanzen.

**Torf, Braunkohle und Steinkohle.** Der Torf ist das Produkt der Vermoderung von Vegetabilien, namentlich von Sumpfpflanzen, in vielen Fällen gemischt mit Mineralstoffen, wie Sand, Thon, Eisenkies, Eisenocker u. s. w. Torflager bilden sich vorzüglich an solchen Orten, die stehendes Wasser besitzen, welches den Torf den grössten Theil des Jahres von der Luft abschliesst; es stauen sich die Wasser an und bilden Sümpfe, in denen die Sumpf- und Torfpflanzen, vorzüglich Sphagnum wachsen. Diese Pflanze eignet sich besonders zur Torfbildung, weil sie nie abstirbt, sondern oben beständig fortwächst und sich verzweigt, während die älteren Theile vertorfen. Im jüngeren Torf, welcher unmittelbar aus den Torfmooren in ziegelähnlichen Stücken ausgestochen wird (Stechtorf), lassen sich die einzelnen Pflanzentheile noch deutlich unterscheiden; mit der Zeit zerfällt er zu einer schwarzen, schlammigen Masse, die man ähnlich wie Lehmziegel in Stücke formt (Streichtorf). Die Torfmasse ist wegen ihres grossen Gehaltes an sauren Humuskörpern der Entwickelung der Culturpflanzen nicht günstig; entsäuert man dieselbe aber, nach Entfernung der stauenden Nässe, sei es durch Neutralisation der Säuren mittelst Asche oder Kalk, durch langes Aussetzen an die Luft, oder durch theilweises Brennen etc., so geht sie allmählig in milden (neutralisirten) Humus über und wirkt nun sehr günstig auf die Vegetation.

Die Braunkohle und Steinkohle sind Zersetzungsprodukte überflutheter Erdperioden. Ihre Bildung ist ähnlich wie die des Torfes vor sich gegangen, doch kamen hier noch andere Umstände, wie höhere Erdwärme, hoher Druck etc. zur Geltung.

## b. Gährung.

Unter Gährung versteht man nach dem oben Mitgetheilten das Zerfallen oder die Spaltung einer nicht fäulnissfähigen organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse eines Fermentes. Solche Körper, die unter dem Einflusse eines

Fermentes in einfachere Verbindungen zerfallen, heissen gährungsfähige. Der Prozess der Gährung hat dadurch vor vielen anderen chemischen Prozessen die Eigenthümlichkeit voraus, dass zwischen den Bestandtheilen des Fermentes oder Gährungserregers kein Austauschen der Bestandtheile stattfindet, und dass zur Zersetzung einer grossen Menge Gährungsmaterials nur verhältnissmässig kleine Mengen des Ferments nöthig sind.

Ein und derselbe gährungsfähige Stoff erleidet, je nach der Natur des Fermentes und den Verhältnissen, sehr verschiedenartige Zersetzungen und liefert daher mannigfache Gährungsprodukte. So verwandelt sich der Rohrzucker z. B. in Berührung mit verschiedenen Fermenten entweder in Traubenzucker und Fruchtzucker oder in Alkohol und Kohlensäureanhydrid, oder in Milchsäure u. s. w. Zur Erzeugung eines bestimmten Produktes bedarf im Allgemeinen jeder Körper ein bestimmtes Ferment und eine bestimmte Temperatur. Hiernach gibt es eine ganze Anzahl verschiedener Gährungen, wie Alkoholgährung, Milchsäuregährung, Buttersäuregährung, schleimige Gährung u. s. w.

**Alkoholgährung.** Die Alkoholgährung oder geistige Gährung veranlasst den Zerfall der gährungsfähigen Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäureanhydrid:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Sie findet bei einer Temperatur von 5°—35°, am schnellsten bei 25°—30° statt, wenn verdünnte Zuckerlösungen der Einwirkung der Hefe ausgesetzt werden. Die Hefe ist ein aus einzelnen runden Zellen bestehender Pilz (Mycoderma cerevisia), dessen Keime sich sehr verbreitet in der Luft schwebend, theils verschiedenen Gegenständen anhaftend vorfinden, und sich sofort entwickeln und vermehren, wenn sie in eine Flüssigkeit gelangen, die Zucker und einen Eiweisskörper oder eine von einem Eiweisskörper stammende Substanz enthält, und die übrigen Umstände der Gährung günstig sind. Dieser Pilz bedarf wie die höheren Pflanzen zu seiner Ernährung Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und gewisse Salze, namentlich Phosphate; diese Nahrungsmittel werden demselben durch den vorhandenen Eiweisskörper geliefert. Die Hefenzellen pflanzen sich durch Knospung fort; ihre Hülle besteht aus Cellulose, während der Inhalt, der Hauptmasse nach, eine Verbindung von einem stickstoff- und schwefelhaltigen Körper mit Zucker oder einem anderen Kohlenhydrat vorstellt.

Die Gährung von Zuckerlösung mit Hefe und die von einer Zuckerlösung, welche stickstoffhaltige, zur Ernährung des Hefenpilzes geeignete Substanzen enthält, ist in Beziehung auf die Bildung und Vermehrung von Hefenzellen verschieden.

Bringt man Hefe in eine verdünnte Rohrzuckerlösung, so tritt zunächst eine moleculare Bewegung ein, welche sich in der Umsetzung des Zelleninhaltes äussert. Das in der Zelle enthaltene

Kohlenhydrat (Zucker) zerfällt in Kohlensäureanhydrid und Alkohol und ein kleiner Theil des stickstoffhaltigen Bestandtheiles derselben wird löslich und behält die in ihm eingetretene moleculare Bewegung in der Flüssigkeit bei; in Folge derselben hat dieser Stoff das Vermögen, den in der Lösung befindlichen Rohrzucker in Trauben- und Fruchtzucker überzuführen. Es findet hier eine ähnliche Wirkung statt wie bei der Einwirkung der Diastase auf Stärkemehl oder des Emulsins auf Amygdalin, Salicin und andere Glucoside etc., von der schon früher die Rede war. Die aus der Hefe in die Zuckerlösung übergegangene stickstoffhaltige Substanz vermag nicht die gährungsfähigen Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zu spalten, ihre Wirkung ist also offenbar von der der Hefe verschieden.

Hat die Umwandlung des Rohrzuckers in Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$ stattgefunden und es treten die Theilchen derselben durch die Zellenwände in das Innere der Zellen ein, so verhalten sie sich wie der Zucker oder das Kohlenhydrat, welches ein Betandtheil des Zelleninhaltes ist; sie zerfallen in Folge der auf sie einwirkenden Thätigkeit in Alkohol und Kohlensäureanhydrid; es tritt, wie man alsdann sagt, die Gährung ein. Ist der Zuckerlösung mehr Hefe zugesetzt worden als zur völligen Umwandlung des Zuckers erforderlich ist, so verläuft die Gährung rasch uud man erhält mehr Alkohol als der vorhandenen Zuckermenge entspricht. Das Gewicht der nach der Gährung zurückbleibenden Hefe ist in diesem Falle kleiner als das der verwendeten Hefe im frischen Zustande. Bei einem Ueberschuss von Zucker dagegen verläuft die Gährung langsam und die Hefe nimmt an Gewicht zu. Es erklärt sich diese Gewichtszunahme dadurch, dass die beim Beginn und einer gewissen Dauer der Gährung an die Flüssigkeit tretenden stickstoffhaltigen Bestandtheile des Hefenzelleninhaltes der restirenden lebenden Hefe als Nahrung dienen. Dieselbe sprosst und es bilden sich neue Zellen, welche die aufgelöste stickstoffhaltige Substanz zur Wiederherstellung des ursprünglichen activen Zelleninhaltes verwenden; indem diese neuen Zellen auf den Zucker wirken, tritt wieder stickstoffhaltige Substanz aus, und dies kann Monate lang so fortgehen. Mit der Erzeugung frischer Zellen geht die Bildung neuer Zellenwände parallel, und da diese aus Cellulose bestehen, so vermehrt sich das Gewicht der Hefe um das Gewicht der hinzugekommenen Cellulose. Das Gewicht der Hefe nimmt zu, aber ihr relativer Stickstoffgehalt nimmt stetig ab. Da ein Theil des stickstoffhaltigen Zelleninhaltes in der unwirksam gewordenen abgestorbenen Zelle im unlöslichen Zustande zurückbleibt, so ist klar, dass die Bildung neuer Zellen und damit die Wirkung der Hefe zuletzt eine Grenze hat. Es geht hieraus hervor, dass eine gegebene Menge von Hefe nur eine beschränkte Menge von Zucker in Gährung zu versetzen vermag.

Bringt man Hefe mit einer zuckerhaltigen Lösung zusammen, welche einen zur Ernährung des Hefenpilzes geeigneten Eiweisskörper enthält, so beginnt alsbald die Zersetzung des Zuckers, neben welcher unausgesetzt und bis aller Zucker zersetzt ist, die Hefenzellenbildung fortdauert; der Gehalt an stickstoffhaltiger Substanz nimmt in der Flüssigkeit ab. In Bezug auf die Art des Verlaufes der Gährung unterscheidet man Untergährung und Obergährung.

Die Untergährung verläuft verhältnissmässig langsam und bei niederer Temperatur (bei 5°—10°); sie gibt zur Bildung einer Hefe Veranlassung, welche in der gährenden Flüssigkeit zu Boden sinkt und Unterhefe genannt wird. Die Obergährung verläuft rascher, erfordert eine Temperatur von 12°—24° und die hiebei sich bildende Hefe wird in Folge der starken Entwickelung von Kohlensäureanhydrid in die Höhe gehoben; man nennt diese sich an der Oberfläche sammelnde Hefe Oberhefe. Die Unterhefe bildet meist unzusammenhängende Zellen und wirkt gegen Zucker viel langsamer Gährung erregend wie Oberhefe. Die Letztere zeigt zwar den Unterhefenzellen ähnliche Zellen, diese sind aber grösser und bilden meist vielfach verzweigte Zellenreihen. Gährungs- und Hefeform gehen beim Wechsel der entsprechenden Temperaturen in einander über. Bei der Untergährung werden die in der Lösung vorhandenen Eiweissstoffe vollständiger als Unterhefe abgeschieden, wie bei der Obergährung, wesshalb die mittelst der ersteren Gährung erzeugten alkoholartigen Flüssigkeiten im Allgemeinen weit haltbarer sind als solche, bei deren Bereitung Obergährung angewendet wurde.

Soll die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäureanhydrid vollständig sein und die Gährung keine Unterbrechung erleiden, so darf in der gährenden Flüssigkeit nur eine bestimmte Zuckermenge (1 Th. Zucker auf 4—10 Th. Wasser) vorhanden sein, weil der Zucker selbst, wenn er in grösserer Quantität vorhanden ist, die Wirksamkeit der Hefe aufhebt. Gesättigte Zuckerlösungen gähren deshalb nicht.

Bei der Gährung lassen sich zwei Perioden unterscheiden, die Hauptgährung und Nachgährung. Ist in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit entweder durch Zutritt organischer Gebilde, aus denen die Hefenzellen entstehen (Selbstgährung) oder durch Zusatz von Hefe die geistige Gährung eingeleitet, so gibt sich nach einigen Stunden die beginnende Zersetzung des Traubenzuckers durch Kohlensäureanhydridbläschen zu erkennen, welche anfangs nur vereinzelt auftreten. Die Flüssigkeit wird hierauf in Folge der immer heftiger werdenden Gasentwicklung bewegt und von einer Schaumdecke überzogen, die theils aus Bläschen von Kohlensäureanhydrid, theils aus Hefenzellen besteht, welche durch das Kohlensäureanhydrid in die Höhe gehoben werden. Bei der Obergährung bleibt der grösste Theil der Hefe dem

Schaume beigemengt, während der Untergährung aber sinkt sie immer wieder herab und sammelt sich endlich nach beendigter Hauptgährung als Bodensatz an, auch ist in Folge des langsameren ruhigeren Verlaufes der Gährung die Schaumdecke bei der Untergährung viel geringer als bei der Obergährung. Während der Hauptgährung erhöht sich die Temperatur der gährenden Flüssigkeit, so dass diese jene der umgebenden Luft oft um 12° bis 15° übersteigt. Sobald die Hauptgährung nachlässt, sinkt der Schaum zusammen und es folgt die Nachgährung. Diese beruht darauf, dass der in Folge des Umsatzes in der Hefenzelle an die Flüssigkeit getretene stickstoffhaltige Bestandtheil derselben, welcher für sich das Vermögen nicht hat, den Zucker in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zu spalten, dieses Vermögen dadurch wieder gewinnt, dass er als Nährstoff zur Erzeugung neuer Hefenzellen dient (s. oben). Die Nachgährung kann nach Umständen in wenigen Tagen beendigt sein oder viele Monate in Anspruch nehmen. Ersteres ist der Fall bei Flüssigkeiten, deren Gährung rasch verlaufen ist, letzteres tritt bei solchen ein, welche die Untergährung durchgemacht haben. Sie übt auf die Qualität vieler gegohrener Getränke einen entscheidenden Einfluss und bedingt namentlich ihre grössere oder geringere Haltbarkeit. Ist nämlich die Gährung völlig beendigt und der Luftzutritt nicht sehr sorgfältig abgeschlossen, so erleiden die Hefe, sowie ein etwa in der Flüssigkeit zurückgebliebener Rückhalt von stickstoffhaltigen Körpern nun weitere Veränderungen, in Folge dessen sie den Uebergang des O der Luft zum Alkohol vermitteln, d. h. diesen in Essigsäure überführen. Das Sauerwerden des Bieres und Weines beruht auf diesem Umstande. Um es hintanzuhalten, müssen diese Getränke an kühlen Orten aufbewahrt werden und beim Biere noch die Nachgährung thätig sein.

Die Resultate der Alkoholgährung sind nicht bloss Alkohol und Kohlensäureanhydrid, sondern dies sind nur die Hauptprodukte. Ein Theil des Zuckers spaltet sich nämlich in andere Alkohole — Propyl-, Butyl- und Amylalkohol u. s. w. — und Kohlensäureanhydrid, ein anderer Theil in Glycerin, Bernsteinsäure und Kohlensäureanhydrid. Ueber die Menge der Alkoholarten, welche sich neben dem Aethylalkohol bilden, ist nichts Zuverlässiges bekannt, von Glycerin werden ungefähr 3,5 Proc. des angewendeten Zuckers, von der Bernsteinsäure 0,6 Proc. gebildet. Zudem wird ein Theil des Zuckers von der Hefe als Nahrung verbraucht und in Cellulose und Fette (1,2 bis 1,5 Proc.) verwandelt, so dass etwa 6 Proc. Zucker keinen Alkohol liefern.

**Weinbereitung.** Mit dem Namen **Wein** bezeichnet man den gegohrenen Saft der beerenartigen Früchte (Trauben) der Rebe. Diese werden zerquetscht, der ausgetretene Saft durch Pressen (Keltern) von den Hülsen und Stielen (Kämmen) getrennt und in offenen oder geschlossenen, mit einer kleinen Oeffnung versehenen Gefässen der Gährung überlassen.

Der durch Pressen erhaltene Saft (Most) enthält Wasser, Traubenzucker, Dextrin, Gummi, Eiweisskörper, Pflanzenschleim, Farb- und unbekannte, indifferente (Extractiv-)Stoffe, Weinstein, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Gerbsäure und Aschenbestandtheile, namentlich Phosphate und Kaliumsalze Der Gehalt des Mostes an Zucker (10—30 Proc.), Wasser (70—80 Proc.) und Säure (0,5—1 Proc.) bestimmt die Güte des Produktes; gute Jahrgänge liefern einen zuckerreichen und säurearmen Most.

Die Gährung des Mostes ist eine Selbstgährung, d. h. sie tritt unter dem Einflusse der Luft von selbst ein, ohne dass ein Zusatz von Hefe nöthig ist. In der Regel wendet man Untergährung an, welche in 5—10 Tagen beendigt ist, wonach man den jungen Wein von dem Bodensatze, welcher ein Gemenge von Hefe, Calciumtartrat, Weinstein etc. ist, abzieht und ihn der Nachgährung überlässt. Hierbei bildet sich abermals ein beträchtlicher Absatz von ähnlicher Beschaffenheit wie der erste. Ist auch diese Gährung verlaufen, so zeigt der Wein nur dann noch einen Zuckergehalt, wenn es an dem zur völligen Umsetzung desselben nöthigen Ferment fehlt, oder wenn durch den vergrösserten Alkoholgehalt das Ferment unwirksam gemacht wird, welche Fälle namentlich bei den Weinen südlicher Himmelsstriche vorkommen. Der angenehm süsse Geschmack den junge Weine besitzen, rührt daher meistens nicht von einem Gehalt an Zucker, sondern von den vorhandenen Glycerinmengen her.

Im Wein finden sich fast alle Bestandtheile des Mostes wieder, nebst deren Zersetzungsprodukten; die wichtigsten der letzteren sind Alkohol, riechende Bestandtheile, Bernsteinsäure und Glycerin. Beim Lagern des Weines treten die in demselben vorhandenen Säuren mit den Alkoholarten zu wohlriechenden, zusammengesetzten Aetherarten zusammen, welche den eigenthümlichen feinen Geruch, die Blume oder das Bouquet der Weine bedingen. Dasselbe ist je nach der Sorte und dem Ursprunge der Weine sehr verschieden und darf nicht mit dem Weingeruch verwechselt werden, den man bei jedem Weine beobachtet und der von Pelargonsäure-Aethyläther herrührt, welcher sich bei der Nachgährung bildet.

Bei der Darstellung von rothem Weine aus blauen Trauben lässt man den Most mit den Hülsen und Kämmen gähren. Der bei der Gährung entstehende Alkohol löst den blauen Farbstoff (Oenocyan) der Hülsen auf. Diese Lösung wird aber durch die im Moste vorhandenen freien Säuren roth. Ausser dem Farbstoffe wird der in den Hülsen und Kämmen reichlich enthaltene Gerbstoff gelöst, wodurch der rothe Wein seinen eigenthümlichen zusammenziehenden Geschmack erhält. Das Verhältniss zwischen den Hauptbestandtheilen des Traubensaftes, Zucker, Säure und Wasser stimmt in guten Mosten ziemlich überein. Bei mangelhaft zusammengesetzten Moste sucht man manchmal, gestützt auf chemische Analyse, künstlich in dem Weine ein solches Verhältniss der Bestandtheile herzustellen, dass dasselbe dem guten Moste nahe kommt. Dies kann auf dreierlei Weise geschehen:

1) durch Zusatz von Zucker zu zuckerarmem Moste (Chaptalisiren),
2) durch Zusatz von Zucker und Wasser zu zuckerarmem und säurereichem Moste (Gallisiren),
3) durch nochmaliges Gährenlassen der Trestern mit Zuckerwasser (Petiotisiren).

Schaumwein (Champagner) enthält das bei der Nachgährung entstandene Kohlensäureanhydrid, 6—7 Volum.

Aus Aepfel-, Birnen-, Stachelbeer- und Johannisbeersaft werden in ähnlicher Weise wie aus Traubensaft die Obstweine gewonnen; ähnlich wird aus dem Honig der Honigwein oder Meth bereitet, indem man eine Honiglösung mit Hefe versetzt und sie gähren lässt.

**Bierbrauerei.** Das Bier ist ein unvollständig vergohrenes, noch langsam gährendes geistiges Getränk, das man aus stärkemehlhaltigen Substanzen unter Zusatz von Hopfen und ohne Destillation darstellt. Seine Darstellung, das Brauverfahren, zerfällt in drei Hauptoperationen, nämlich in:

1) die Bereitung des Malzes,
2) die Darstellung der Bierwürze, einer aus Malz und Hopfen bereiteten, zucker- und dextrinhaltigen Flüssigkeit,
3) die Gährung der Bierwürze und weitere Behandlung des Bieres.

1) Das Malzen des Getreides, wozu in der Regel Gerste dient, ist ein unterbrochener Keimprozess, und hat den Zweck, in dem Getreide einen eiweissartigen Körper, die Diastase, zu erzeugen, welcher bei dem Brauprozess die Umwandlung des Stärkemehls in Traubenzucker und Dextrin bewirkt. Man versetzt daher das Getreide in die Bedingungen, welche dem Keimen am günstigsten sind: Sättigung des Kornes mit Feuchtigkeit, eine Temperatur zwischen 5° und 40°, Abhaltung des Lichtes. Diese Bedingungen werden durch das Einquellen der Gerste in Wasser, welches im Quellbottich geschieht und durch das Keimen (Wachsen), welches auf der Malztenne vor sich geht, erfüllt. Die Entstehung der Diastase, welche sich beim Keimen aus dem Kleber der Gerste bildet, muss in dem Momente unterbrochen werden, wo das Maximum derselben gebildet ist, was man gewöhnlich an der Länge des Keimwürzelchens erkennt, das die Länge des Kornes selbst nicht viel übersteigen darf. Die gekeimte Gerste, das Grünmalz, wird alsdann getrocknet. Das Trocknen nimmt man entweder bei gewöhnlicher Temperatur auf luftigen geräumigen Trockenböden vor, Luftmalz, oder man trocknet das Malz auf eigenen Vorrichtungen (Malzdarren) in der Wärme und erhält so das allgemeiner gebräuchliche Darrmalz. Nach dem Trocknen oder Darren des Malzes werden die Würzelchen beseitigt.

2) Die Darstellung der Würze zerfällt in drei Operationen: das Maischen, das Kochen der Würze und das Abkühlen der Würze.

a. Das Maischen hat zum Zwecke, nicht nur die in dem Malze schon enthaltenen löslichen Stoffe (Traubenzucker, Dextrin, eiweissartige Körper) auszuziehen, sondern namentlich das noch in grosser Menge vorhandene Stärkemehl durch Einwirkung der Diastase in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wird das Malz zerkleinert (geschroten, gebrochen), in den Maischbottichen mit Wasser gemengt (das Einteigen) und 6—8 Stunden stehen gelassen, worauf man zum eigentlichen Maischen schreitet. Dieses wird auf zweierlei Weise vorgenommen:

α) Nach der Decoctionsmethode (bayerisches Maischverfahren) teigt man das Malzschrot mit zwei Dritttheilen Wasser ein und lässt das in der Braupfanne zum Sieden erhitzte letzte Dritttheil Wasser unter beständigem Umrühren zufliessen, wodurch die Temperatur auf 40° steigt. Die Wirkung der Diastase beginnt nun und die breiartige Maische (Dickmaische) verliert etwas von ihrer Consistenz. Man schöpft dann einen Theil derselben in die Braupfanne und erhitzt zum Sieden. Die so behandelte Portion des Malzes hat dadurch ihre zuckerbildende Kraft eingebüsst, steigert aber, nachdem sie in den Maischbottich zurückgebracht wurde, die Temperatur des Gemenges und damit die Wirksamkeit der unveränderten Diastase. Dies wird nun noch ein- oder zweimal wiederholt, wodurch die Temperatur der im Bottiche befindlichen Maische bis auf 75°, die der Zuckerbildung günstigste Temperatur, steigt, wonach man das Umrühren unterbricht, die Maische durch zwei Stunden ruhig stehen lässt und hierauf die fertige Würze mittelst eines Hahns in ein tiefer gestelltes Gefäss, den Unterstock, ablässt. Auf den Rückstand giesst man kochendes Wasser und zieht die bei diesem Nachgusse entstehende zweite Würze ab, um daraus schwächeres Bier (Nachbier), Branntwein oder Essig zu erzeugen. Der ausgelaugte Rückstand (Treber), welcher immer noch Stärkemehl und Eiweisskörper enthält, dient als Viehfutter.

β) Nach der Infusionsmethode (englisches Maischverfahren) teigt man das Malzschrot mit $^1/_4$ der ganzen Wassermenge ein, giesst den zum Sieden erhitzten Rest des Wassers in mehreren Portionen auf, bis das Gemenge die nöthige Temperatur hat.

b. Das Kochen der Würze hat zum Zweck, dieselbe zu concentriren, den Hopfen zu extrahiren und einen Theil der eiweissartigen Körper, welche die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen würden, zu coaguliren. Die weiblichen Blüthenkätzchen der Hopfenpflanze, welche beim Bierbrauen zur Verwendung kommen, enthalten ein ätherisches Oel, das Hopfenöl, eigenthümlich bittere, nicht näher gekannte Stoffe, sowie Harze und Gerbsäure. Man gibt den Hopfen erst dann zu, wenn die Eiweisskörper zum grössten Theil schon coagulirt und abgeschöpft worden sind. Die in der Flüssigkeit zurückbleibenden Extractivstoffe des Hopfens ertheilen derselben nicht nur den aromatisch bitterlichen Geschmack, sondern scheinen auch bei der Gährung von Einfluss zu sein.

c. Das Kühlen der Würze bezweckt, der heissen Würze möglichst rasch soviel Wärme zu entziehen, als nöthig ist, um die Gährung einleiten zu können. Es muss möglichst beschleunigt werden, weil die Würze in Berührung mit der atmosphärischen Luft, besonders bei einer Temperatur von 25—30° grosse Neigung hat, sich nachtheilig zu verändern, namentlich Milchsäure zu bilden.

3) Die Gährung der Würze hat nicht allein den Zweck, den Traubenzucker in Alkohol zu verwandeln, sondern soll auch das Bier für die ganze Zeit seines Verbrauches mit Kohlensäureanhydrid versehen. Der Gährungsprocess muss also so verzögert werden, dass die Hefe den vorhandenen Zucker erst nach und nach, zum Theil erst in dem Lagerkeller, in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerlegt. Zur Einleitung der Gährung versetzt man die Würze mit der nöthigen Menge Hefe (das Stellen der Würze), worauf man die Hauptgährung meistens in grossen offenen Bottichen in einem (7—10°) kalten Keller vor sich gehen lässt. Nach beendigter Hauptgährung (Untergährung) wird die gegohrene Würze (Jungbier) in Lagerfässer gebracht und darin bei möglichst niedriger Temperatur der Nachgährung überlassen. Diese wird so regulirt, dass das sich entwickelnde Kohlensäureanhydrid vollständig vom Bier absorbirt wird und dass es sich nicht in solcher Menge entwickelt, dass dadurch eine Trübung des Bieres durch das Aufrühren der sich immer absetzenden Hefe bewirkt wird. Aus den Lagerfässern wird das Bier, wenn die Nachgährung einige Zeit gedauert hat, in kleinere Fässer gefüllt und als abgelagertes Bier verkauft.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Wasser, Alkohol, Kohlensäureanhydrid, unzersetztes Malzextract (Traubenzucker, Dextrin und Eiweisskörper), Hopfenextract (Hopfenbitter und Hopfenöl), etwas Glycerin, geringe Mengen von Bernsteinsäure und Milchsäure und Aschenbestandtheile, namentlich Phosphate und Kaliumsalze. Die Summe sämmtlicher Bestandtheile eines Bieres nach Abzug des Wassers heisst sein Gesammtgehalt, die Summe der nicht flüchtigen Betandtheile sein Extractgehalt. Durchschnittlich enthält das Bier:

| | | |
|---|---|---|
| Alkohol . . . . . . . . . . . | 3,0— 5,0 | Proc. |
| Kohlensäureanhydrid . . . . . | 0,1— 0,2 | „ |
| Extract (Malz- und Hopfenextract) | 4,0— 9,0 | „ |
| Aschenbestandttheile . . . . . | 0,2— 0,3 | „ |
| Wasser . . . . . . . . . . . | 92,5—85,5 | „ |

**Branntwein- und Spiritusfabrikation.** Unterwirft man eine gegohrene alkoholartige Flüssigkeit der Destillation, so gehen Alkohol und Wasser über, während die nicht flüchtigen Bestandtheile zurückbleiben. Die alkoholärmeren Destillate nennt man bekanntlich Branntwein, die alkoholreicheren Spiritus (Rectificirter Weingeist, Sprit, Höchstrectificirter Weingeist). Je nach dem Rohmaterial, aus welchem das Destillat gewonnen wurde, bietet dasselbe manche Unterschiede dar, da den Alkokol häufig bei der Destillation andere flüchtige Substanzen begleiten und denselben in seinen Eigenschaften, namentlich Geruch und Geschmack, abändern. So erzeugt man durch Destillation von geringeren Weinsorten in Frankreich und in anderen südlichen Ländern den Weinbranntwein, Franzbranntwein oder Cognac, welcher eine blassgelbe Farbe, einen angenehmen Geruch und gewürzhaften Geschmack besitzt, und ausser Alkohol und Wasser noch Gerbsäure und Fuselöl, ein Gemenge verschiedener homologer Alkohole der Aethylreihe mit vorherrschendem

Amylalkohol, enthält. Pflaumen und Zwetschgen, die man zerquetscht und mit zerdrückten Steinen in Gährung versetzt, liefern bei der Destillation den Zwetschgenbranntwein, Kirschen in ähnlicher Weise behandelt, den Kirschengeist (Kirschwasser), welche beide Branntweinarten ihren Geschmack einem Gehalte an Blausäure und Bittermandelöl, von dem Amygdalin der Kerne herstammend, verdanken. Der Rum wird aus mit Wasser verdünnter vergohrener Rohrzuckermelasse gewonnen und verdankt sein Arom einem Gehalt an Aethylbutyrat; dasselbe charakterisirt den Arak, welcher in Ostindien aus gegohrener Reismaische und dem zuckerhaltigen Safte der Dattelpalme dargestellt wird. Diese und andere besondere Branntweinsorten werden aber immer nur in geringer Menge erzeugt im Vergleiche mit der grossen Quantität Branntwein, welche man aus stärkemehlhaltigen Materialien durch Maischen, Gähren und nachfolgende Destillation in den Spiritusfabriken gewinnt. Als Rohmaterial dienen hierzu entweder Getreide oder Kartoffeln. Man unterscheidet demnach Getreide- oder Kartoffelbranntwein.

Um aus Getreide die weingare, d. h. richtig vergohrene, zur Destillation geeignete Maische zu erhalten, bringt man geschroteten Roggen oder Weizen mit $^1/_4$ Theil geschrotetem lufttrockenen Gerstenmalz in den Maischbottich und rührt das Ganze mit Wasser von 60° zu einem dicken Teig an. Nach einer halben Stunde bringt man denselben durch Zugiessen von heissem Wasser oder durch einströmenden Wasserdampf auf die Zuckerbildungstemperatur (75°) und überlässt ihn dann so lange der Ruhe, bis das Stärkemehl des Getreides durch die im Malze enthaltene Diastase vollständig in Traubenzucker verwandelt ist. Nach vollendeter Zuckerbildung kühlt man die Maische ab, versetzt sie mit Hefe und überlässt sie der Gährung (Obergährung). Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, muss beim Maischen das Stärkemehl möglichst vollkommen in Traubenzucker und bei der Vergährung dieser möglichst vollkommen in Alkohol übergeführt werden.

Aus Kartoffeln erhält man weingare Maische, indem man dieselben kocht, sie, so lange sie noch heiss sind, zu einem dünnen Brei zerreibt und diesen hierauf mit Malz und warmem Wasser einmaischt. Es folgt das Kühlen, weiter das Stellen mit Hefe und die Gährung. Man erhält aus Kartoffeln verhältnissmässig mehr Branntwein als aus Getreide. Der Kartoffelbranntwein ist aber in der Regel reicher an Fuselöl, schwerer zu reinigen und deshalb in vielen Fällen minder geschätzt als der Getreidebranntwein.

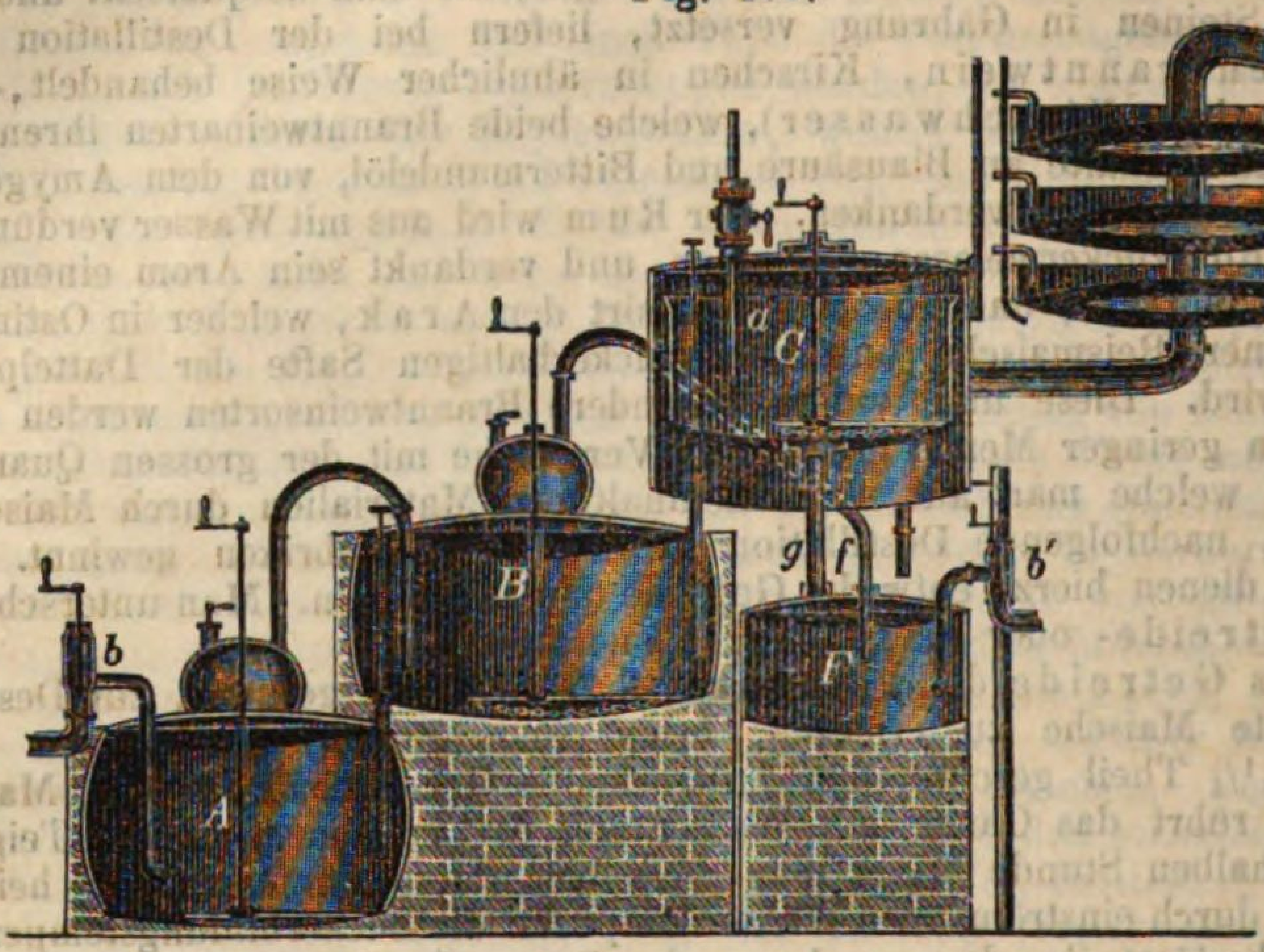
Die weingare Maische unterwirft man schliesslich der Destillation. Diese wird in kleineren Brennereien in einfachen Destillirapparaten, bestehend aus Blase, Helm und Kühlfass ausgeführt. In grösseren Brennereien dagegen wendet man jetzt fast ausschliesslich mehr oder weniger complicirte Destillirapparate an, welche unter Ersparniss an Brennstoff und Zeit aus der alkoholarmen Maische unmittelbar ein alkoholreiches Destillat zu erzeugen gestatten und zugleich die Beseitigung des minder flüchtigen Fuselöles vollständiger vermitteln. Die einzelnen, bei diesen Apparaten zur Benutzung gelangenden Vorrichtungen, die man in verschiedener Weise combinirt, sind: der Vorwärmer, der Dephlegmator und der Rectificator.

Der Vorwärmer bezweckt, einen Theil der latenten Wärme der Alkohol- und Wasserdämpfe auf die Maische zu übertragen und so neben einer entsprechenden Condensation auch eine namhafte Ersparniss an Brennmaterial zu erzielen, da bei den einfachen Destillirblasen die Abkühlung einzig durch Wasser besorgt wird, welches, nachdem es hinreichend warm geworden, ohne weitere Verwendung abfliesst.

Die Rectificatoren sind Gefässe, in welche die gemischten Alkohol- und Wasserdämpfe durch ein bis zum Boden reichendes Rohr gelangen und sich dort zu einer Flüssigkeit (Lutter) verdichten. Durch die nachströmenden Dämpfe wird diese Flüssigkeit erwärmt, kommt in's Kochen, destillirt zum zweitenmale (Rectification) und liefert ein alkoholreicheres Destillat.

Die Dephlegmatoren sind Gefässe, deren Wände durch Wasser oder Maische bis zu einem gewissen Grade abgekühlt werden. In denselben wird das Gemisch von Alkohol- und Wasserdampf in alkoholreichere Dämpfe und

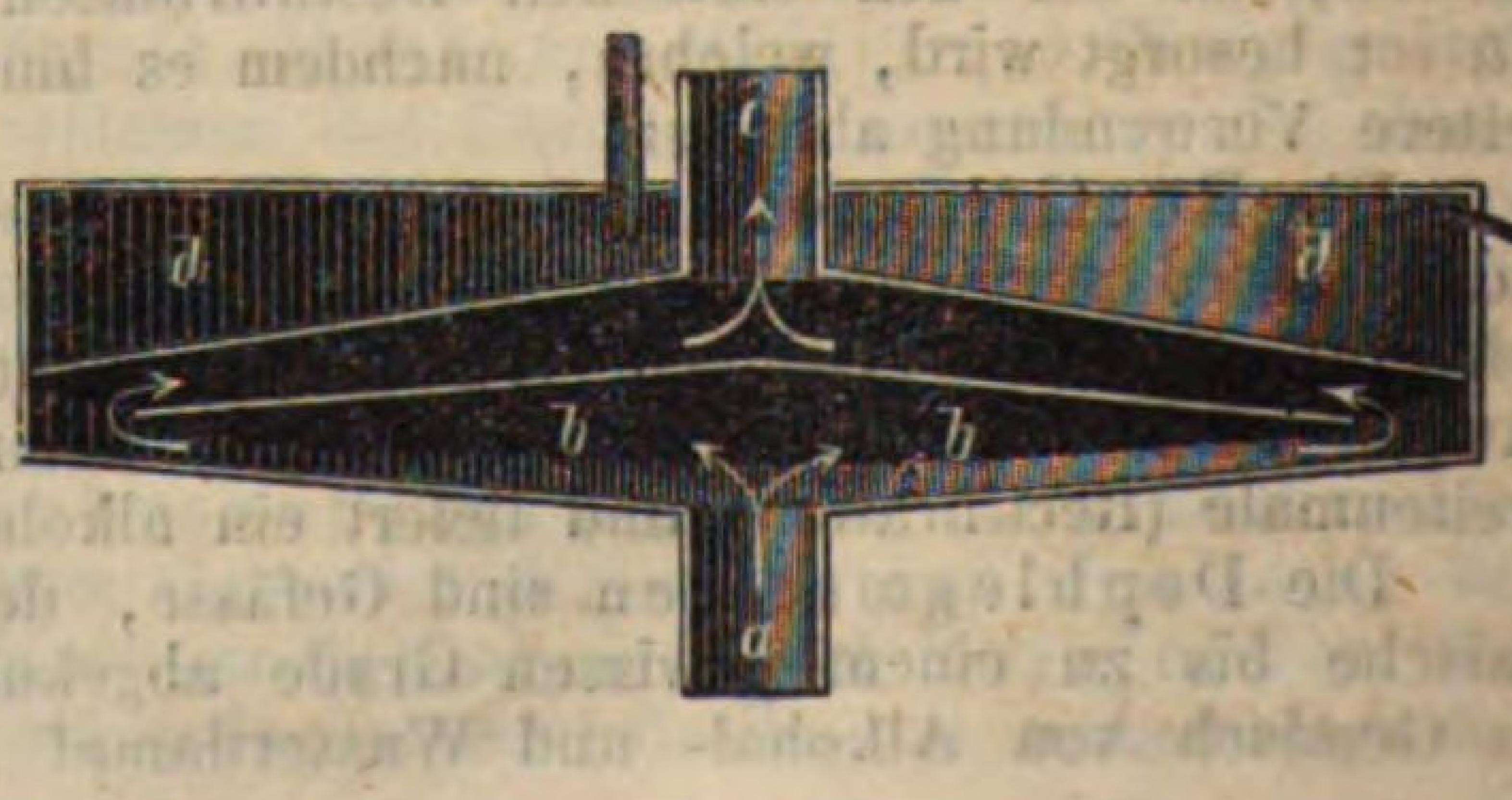
Fig. 105.




alkoholarme Flüssigkeit, das Phlegma, geschieden, welch' letzteres in den Rectificator oder die Blase zurückfliesst.

Als ein Beispiel eines solchen zusammengesetzten Destillirapparates soll hier der Pisterius'sche Apparat, Fig. 105, angeführt werden. A und B sind zwei Maischblasen, C der Vorwärmer mit dem darunter befindlichen Rectificator, F Niederschlagsblase (Lutterblase). Die beiden Blasen sowie der Vorwärmer sind mit Rührwerken und Sicherheitsventilen versehen. Soll die Destillation beginnen, so werden die Blasen über freiem Feuer oder, wie es bei dem hier abgebildeten Apparate der Fall ist, mittelst Wasserdampf erhitzt, welcher aus einem Dampfkessel durch ein Rohr b in die erste Maischblase A einströmt. Die Maische in A kommt bald zum Sieden, die Dämpfe gelangen durch das aus der Figur ersichtliche Rohr nach B und bringen auch hier nach einiger Zeit die Maische zum Sieden. Die zweite Blase wirkt als Rectificator, indem die aus derselben entweichenden Dämpfe schon mehr Alkohol enthalten, als die Dämpfe, welche aus der ersten Blase herüber gekommen sind. Die alkoholreicheren Dämpfe streichen durch das Verbindungsrohr f nach der Niederschlagsblase F. Anfänglich condensiren sie sich hier; später erhitzen sie den dort befindlichen Lutter zum Sieden und gelangen durch Rohr g nach dem Rectificator unter C; die Einrichtung ist so getroffen, dass die Dämpfe, ehe sie nach oben gehen, erst durch den daselbst befindlichen Lutter streichen müssen, um sich von Neuem zu rectificiren, andererseits auch die im Vorwärmer C befindliche Maische zu erwärmen. Die alkoholreichen Dämpfe gehen weiter durch das seitliche Abzugsrohr in die eigentlichen Dephlegmatoren, die in Gestalt von drei übereinander liegenden Becken neben dem Vorwärmer angebracht sind. Die Einrichtung eines dieser Becken erläutert Fig. 106. Die alkoholischen Dämpfe treten durch a ein und werden durch die in dem Becken befindliche flache Scheibe b genöthigt, an der unteren und oberen Fläche des Beckens hinzustreichen. Während die untere Beckenfläche durch die Luftströmung gekühlt wird, geschieht dies bei der oberen durch Wasser dd, dessen Zu- und Abfluss sich regeln lässt. Die Dämpfe gehen von hier

Fig. 106.



aus durch c nach dem zweiten, dann nach dem dritten Becken und kommen dephlegmirt in den Kühler. Den sich im Rectificator unter C ansammelnden Lutter lässt man durch ein (theilweise sichtbares) Rohr nach F fliessen und destillirt ihn durch von b' aus direct einströmenden Dampf ab.

Die Entfuselung des Branntweins ist bei Anwendung zusammengesetzter Destillirapparate, welche ohnehin nur die flüchtigsten Bestandtheile der Maische in die Vorlage gelangen lassen, meistens überflüssig. Wo man aber mit einfachen Destillirapparaten arbeitet, tritt häufig eine so namhafte Verunreinigung des Produkts mit Fuselöl ein, dass man dieses vor der Verwendung beseitigen muss, wozu gewöhnlich Filtriren durch gut ausgeglühte Holzkohle oder Rectification mit derselben dienen.

**Brodbäckerei.** Die Brodbäckerei beruht insoferne auf der Alkoholgährung, als ein Theil des Stärkemehles in Traubenzucker und dieser in Alkohol und Kohlensäureanhydrid verwandelt wird. Das Mehl wird mit Wasser zu einem Teig angemacht und diesem bei der Darstellung von Weissbrod (Weizenbrod) Hefe, bei der Darstellung von Schwarzbrod (Roggenbrod) Sauerteig, d. h. in Gährung begriffener Teig, der bis zum nächsten Backen aufbewahrt wird, zugesetzt. Der durch die Gährung entstandene Alkohol entweicht, während das Kohlensäureanhydrid aus dem klebrigen Theile nicht leicht entweichen kann, sich zu grösseren Blasen sammelt und so das Aufgehen des Teiges bewirkt, welches am Ofen noch weiter erfolgt, bis durch die Hitze das Aufhören des Gährens bewirkt wird. Feines Backwerk wird auch wohl durch Ammoniumsesquicarbonat aufgetrieben (s. S. 206). Weizenbrod ist reicher an Stärkmehl und ärmer an Kleber, daher leichter verdaulich, aber weniger nahrhaft als das Roggenbrod.

**Milchsäuregährung** verwandelt Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker und Dextrin in Milchsäure. Als Ferment wirkt ein noch nicht näher untersuchter Pilz, der sich unter Vermittelung von faulendem Käse und anderen in gewissen Zersetzungsstadien befindlichen eiweissartigen Substanzen entwickelt. Dieser Pilz entseht auch häufig neben jenem, welcher die Alkoholgährung veranlasst und ein Theil des Zuckers geht dann einfach in Milchsäure über, weshalb man letztere sehr oft in alkoholhaltigen gegohrenen Flüssigkeiten antrifft. Sobald die Flüssigkeit sauer wird, hört die Zersetzung auf. Um die Gährung zu befördern, setzt man daher Zinkoxyd zu, wodurch die gebildete Milchsäure gebunden wird (vgl. S. 508).

**Buttersäuregährung** tritt als Fortsetzung der Milchsäuregährung ein, wenn man die bei derselben erhaltene Flüssigkeit längere Zeit bei einer Temperatur über 30° stehen lässt; es entwickelt sich Kohlensäureanhydrid und H und die Milchsäure wird in Buttersäure verwandelt. Dabei tritt ein mikroskopisches, mit freiwilliger Bewegung begabtes organisches Gebilde auf, das cylindrische Stäbchen von ungefähr 0,02$^{mm.}$ Länge bildet.

**Schleimige Gährung.** Bei dieser Gährung verwandelt sich der Zucker unter gewissen nicht genauer gekannten Umständen in Milchsäure, Mannit und eine besondere Art von Gummi.

**Essiggewinnung aus geistigen Flüssigkeiten (Essiggährung).** Es ist Seite 479 erwähnt, dass man Essigsäure durch Oxydation von Alkohol darstellen kann. Reiner Alkohol wird für sich an der

Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxydirt; aber in Berührung mit Platinschwarz verwandelt er sich zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure. Derselbe Prozess findet statt, wenn verdünnter Alkohol mit Essig oder gewissen, in Verwesung begriffenen stickstoffhaltigen Substanzen in Berührung ist. Die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure auf dem angedeuteten Wege bezeichnete man früher als Essiggährung. Der Vorgang entspricht aber nicht dem oben erörterten Begriff der Gährung, indem hier nicht ein Zerfallen eines Körpers in einfachere Verbindungen, sondern eine Oxydation, eine Art Verwesung stattfindet. Die in Oxydation begriffenen stickstoffhaltigen Substanzen, welche den Prozess der Essigbildung einzuleiten und fortzuführen vermögen, nennt man Essigfermente. Solche Substanzen sind Eiweiss, Kleber, Malzextrakt, Hefe, saurer Wein, Weintrester etc. Wie der Essig und die genannten Essigfermente wirkt auch der sogenannte Essigschimmel oder Essigpilz (Mycoderma aceti), dessen Keime wie jene der Hefenzelle sehr verbreitet sind und sich auf der Oberfläche von Flüssigkeiten entwickeln, welche nach ihrer Zusammensetzung für die Vegetation des Pilzes geeignet sind; Wein, Bier und ähnliche alkoholhaltige Flüssigkeiten, der Luft in mässiger Wärme ausgesetzt, überziehen sich alsbald mit einer dünnen weissen Haut, welche ganz aus Essigpilzen besteht und die darunter befindliche Flüssigkeit wird sauer. Ueberlässt man grössere Mengen von solchen der Essigbildung zugänglichen Flüssigkeiten dieser, so stellt sich neben der auf der Oberfläche auftretenden Membran der Essigpilze als Ablagerung eine gallertartige Masse, die sogenannte Essigmutter, ein, welche ein besonderes Entwickelungsprodukt des Essigpilzes zu sein scheint. Dadurch, dass die Essigmutter in ihrem grossen Volum eine nicht unbedeutende Menge fertigen Essigs enthält, ist sie in hohem Grade befähigt, in alkoholhaltigen Flüssigkeiten die Essigbildung einzuleiten. Wahrscheinlich wird durch den Essigpilz und die übrigen Essigfermente gleichwie durch Platinschwamm und Platinmohr, der O der Luft in Ozon übergeführt und durch letzteres die Oxydation bewirkt.

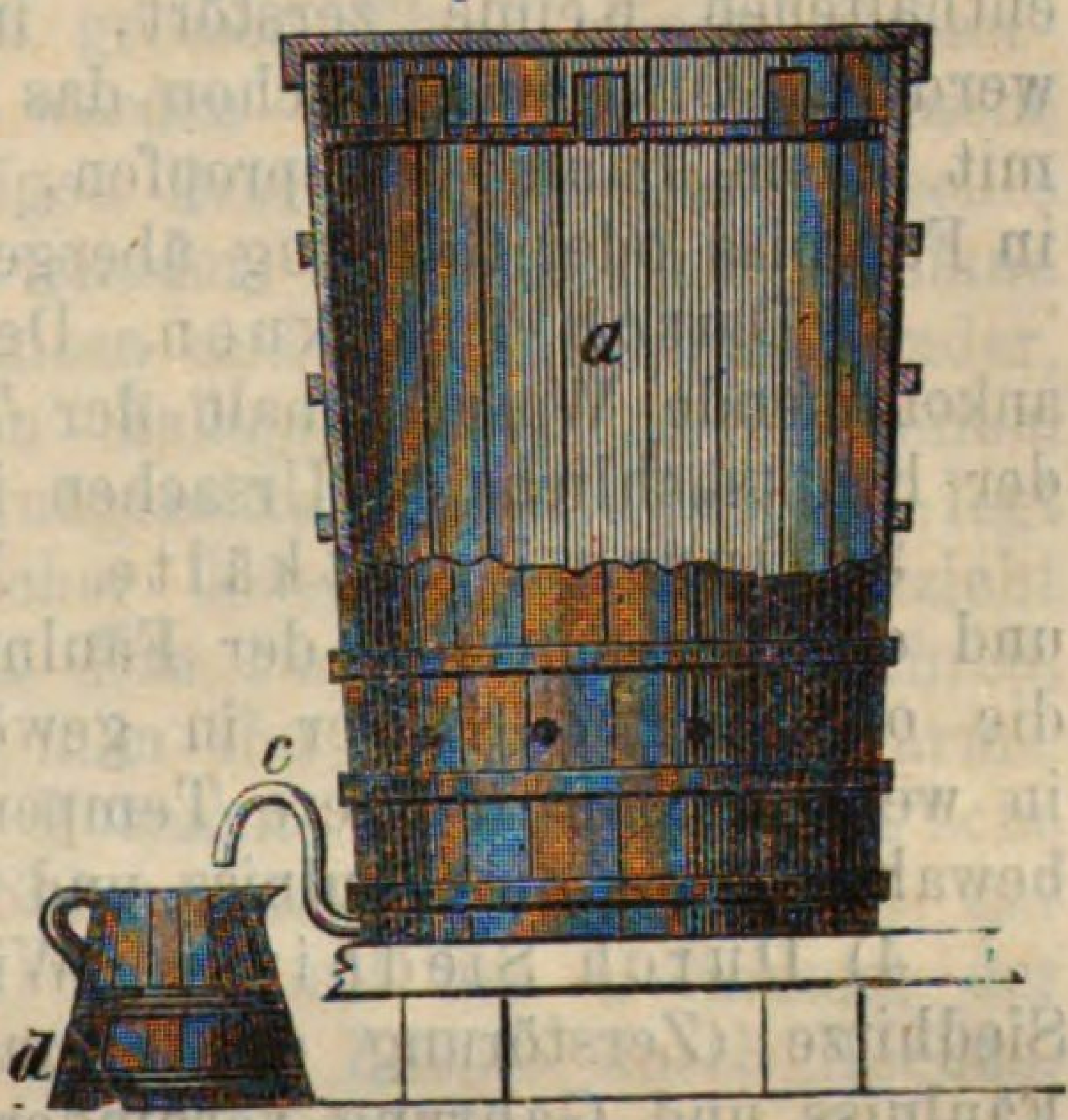
Die Essigbildung findet bei ungehindertem und hinreichendem Zutritte des athmosphärischen O zu der alkoholhaltigen Flüssigkeit bei einer Temperatur von 10° und darüber statt; am geeignetsten ist eine Temperatur von 25°—35°, bei welcher die Oxydation des Alkohols verhältnissmässig rasch verläuft. Die Alkohol haltenden Flüssigkeiten, welche man zur Gewinnung von Essig benützt, dürfen nicht weniger als 3 und nicht mehr als 10 Proc. Alkohol enthalten.

Nach dem älteren, langsamen Verfahren der Essigerzeugung, welches man häufig auch im kleineren Maassstabe in den Haushaltungen zur Anwendung bringt, überlässt man die zur Essigbildung geeignete Flüssigkeit, wie Wein, Bier, Obstwein u. dgl., das sogenannte Essiggut, in nicht ganz gefüllten offenen Gefässen längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft unter

Vermittelung schon fertigen Essigs oder eines Essigfermentes. Die Gefässe stellt man in heizbaren Räumen auf, um in den kälteren Jahreszeiten die erforderliche Temperatur hervorbringen zu können. Die Essigbildung schreitet langsam vor und kann als beendigt angesehen werden, wenn die Temperatur der Flüssigkeit in den Gefässen, welche während der Gährung steigt, wieder so weit gesunken ist, dass sie der der Essigstube gleich kommt.

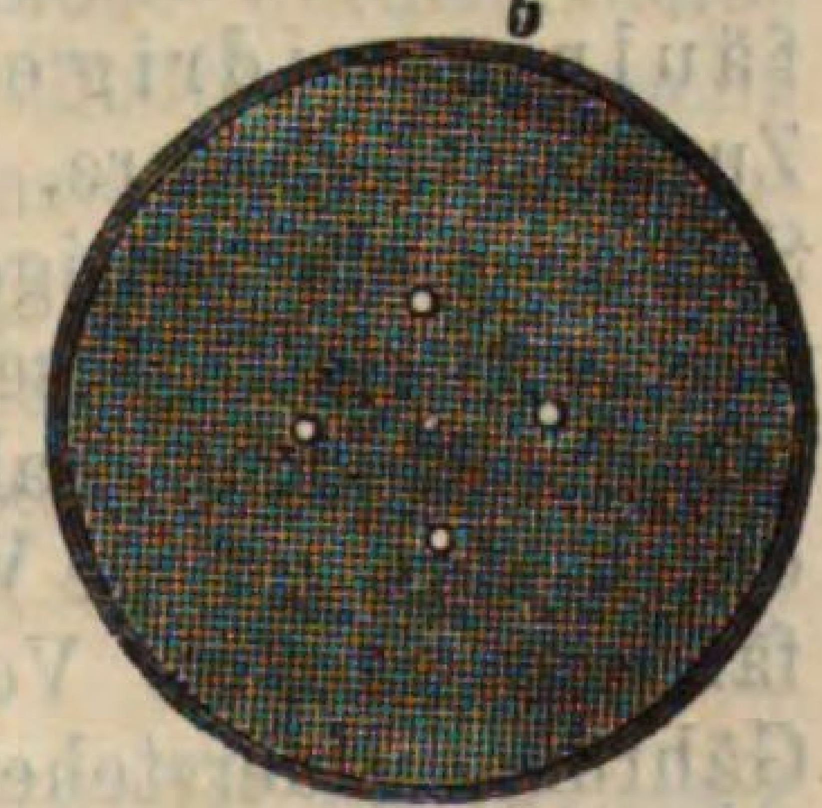
Das neuere Verfahren, die sogenannte Schnellessigfabrikation, besteht darin, dass man das Essiggut, gewöhnlich mit Wasser verdünnter und mit Essig versetzter Alkohol, tropfenweise auf Hobelspähne fallen lässt, zwischen welchen beständig ein Luftzug streicht. Da man bei diesem Verfahren den Alkohol in sehr dünnen Schichten, also mit bedeutend grosser Oberfläche, der Einwirkung passend erwärmter Luft aussetzt, geht das Essiggut verhältnissmässig sehr rasch in Essig über.

Fig. 107.




Zur Ausführung dieses Verfahrens bedient man sich der sogenannten Essigbilder oder Essigständer, deren Einrichtung aus Fig. 107 hervorgeht. Es sind grosse Bottiche a, an deren Umkreis etwa 25 Centimeter über dem Boden sich 6 – 8 Zuglöcher befinden, die schräg gebohrt sind und mit ihrer inneren Oeffnung etwas nach unten liegen, um ein Herausrinnen des Essiggutes zu vermeiden. Unmittelbar über den Zuglöchern befindet sich ein falscher durchlöcherter Boden. Ungefähr 21 Centimeter vom oberen Rande des Bottichs ist ein zweiter siebartig durchlöcherter Boden Fig. 107b eingelegt, in welchem sich ausser den vielen kleinen noch vier grössere Bohrlöcher von 3 bis 6 Centimeter Weite befinden, in welche man Glasröhren luftdicht einsetzt, so dass dieselben über und unter demselben herausragen. Sie haben den Zweck, der durch die Zuglöcher einströmenden Luft Auswege zu geben. Oben wird der Bottich mit einem gut schliessenden Deckel versehen, in dessen Mitte sich eine mit einem Schieber verschliessbare Oeffnung befindet. Der Raum zwischen den beiden durchlöcherten Böden wird mit Buchenholzhobelspähnen angefüllt, die vorher mit heissem Wasser ausgelaugt, gut getrocknet und dann mit Essig getränkt werden. Wenn die Essigständer in dieser Weise vorgerichtet sind, giesst man das Essiggut, gewöhnlich ein Gemenge von 1 Vol. Branntwein von 50 Proc. Tr., 2 Vol. fertigen Essig und 6 Vol. Wasser, durch die Oeffnung des Deckels auf den oberen Siebboden. Dasselbe fliesst von hier nach abwärts, kommt so auf die Hobelspähne, auf denen es sich ausbreitet und der unten durch die Zuglöcher eindringenden Luft eine sehr grosse Oberfläche darbietet. In Folge der Sauerstoffabsorption entwickelt sich im Innern des Essigständers so viel Wärme, dass die Luft darin in fortwährender Strömung von unten nach oben erhalten wird. Die Luftcirculation in dem Essigbilder wird durch den im Deckel angebrachten Schieber regulirt, was jedoch auch durch theilweises Ver-

Fig. 107b.



schliessen der unteren Luftzutrittsöffnungen geschehen kann. Der am Boden des Fasses sich ansammelnde Essig fliesst durch das heberförmige Rohr c in das vorgesetzte Gefäss d ab. Gewöhnlich ist es nöthig, das Aufgiessen zwei- bis dreimal zu wiederholen, um den Essig fertig zu machen.

## 3. Conservirung organischer Körper.

Das Conserviren organischer Substanzen bezweckt, selbe vor den im Vorhergehenden näher geschilderten freiwilligen Zersetzungen zu bewahren und sie längere Zeit unverändert zu erhalten. Das Eintreten der Fäulniss und Gährung kann auf verschiedene Weise verhindert werden, und zwar:

1) Durch Abhaltung der Luft. Fäulniss und Gährung treten nicht ein bei vollständigem Abschluss der Luft. Dasselbe wird erreicht, wenn man Luft durch glühende Röhren oder durch concentrirte Schwefelsäure oder durch eine längere Schicht von Baumwolle leitet, wodurch in den ersteren Fällen die in der Luft enthaltenen Keime zerstört, im letzteren Falle zurückgehalten werden. Oft genügt schon das blosse Verschliessen einer Flasche mit einem Baumwollenpropfen, um eine in ihr enthaltene, leicht in Fäulniss oder Gährung übergehende Substanz davor zu schützen.

2) Durch Trocknen. Der grosse, an 80 bis 90 Proc. herankommende Wassergehalt der Thier- und Pflanzenkörper ist eine der hauptsächlichsten Ursachen ihrer leichten Zersetzbarkeit.

3) Durch Frostkälte. Frostkälte verhindert den Beginn und das Fortschreiten der Fäulniss und Gährung. Oft genügt es, die organischen Körper in gewöhnlichen Kellern oder Eiskellern, in welchen eine mittlere Temperatur von 8—10° herrscht, aufzubewahren, um die Fäulniss und Gährung hintanzuhalten.

4) Durch Siedhitze. Wie durch Kälte, so wird auch durch Siedhitze (Zerstörung der Fermente) Beginn und Fortschritt der Fäulniss und Gährung verhindert. Bei einer in geistiger Gährung befindlichen Flüssigkeit genügt es, dieselbe auf 70 bis 80° zu erwärmen, um das Aufhören der Gährung zu bewirken.

5) Durch chemisch wirkende und giftige, sogenannte fäulnisswidrige Substanzen. Zu diesen gehören Alkohol, Zucker, Gerbsäure, Phenol, Kreosot, starke Mineralsäuren, arsenige Säure, viele giftige und nicht giftige Salze, wie Mercurichlorid, Kupfervitriol, Eisenvitriol, Alaun, Zinkchlorid, Natriumacetat, Natriumchlorid, Salmiak u. s. w. Sie wirken dadurch, dass sie durch ihre giftige Wirkung die Keime tödten oder mit den fäulnissfähigen Stoffen Verbindungen eingehen, die der Fäulniss und Gährung widerstehen.

Je nach der Beschaffenheit des zu conservirenden Gegenstandes wendet man das eine oder das andere dieser Conservirungsmittel oder mehrere derselben zugleich an. So beruht die Erhaltung der Eier durch Einlegen in Kalkmilch oder Ueberziehen mit Oel, Collodium oder Wasserglas, die Conservirung des Fleisches durch

Ueberziehen mit Paraffin, die Aufbewahrung des Fleisches unter einer undurchdringlichen Fettschicht auf der Abhaltung der Luft. Wie durch Abhaltung der Luft, so lässt sich Fleisch auch durch Wasserentziehung und durch Tränken, Imprägniren, mit einer fäulnisswidrigen Substanz conserviren und zwar durch Einsalzen oder durch Räuchern. Beim Einsalzen wirkt das Kochsalz in zweierlei Weise; einmal indem es dem Fleisch Wasser entzieht, dann aber auch dadurch, dass es als fäulnisswidrige Substanz direct die Zersetzung aufhält. Durch das Kochsalz wird dem Fleisch jedoch nicht bloss Wasser, sondern auch $^1/_3$ bis $^1/_2$ der löslichen Fleischbestandtheile entzogen, welche mit dem Wasser die sogenannte Salzlake bilden. Da sonach mit dieser Lake aus dem Fleische ein grosser Theil der für die Verdauung und Ernährung besonders wichtigen Bestandtheile entfernt wird, so stellt das gesalzene Fleisch ein weniger vollkommenes Nahrungsmittel dar, als das frische. Beim Räuchern des Fleisches wird demselben ein grosser Theil seines Wassergehaltes entzogen und zugleich werden durch das im Rauche vorfindliche Kreosot die eiweissartigen Bestandtheile des Fleisches coagulirt und dadurch in einen minder veränderlichen Zustand gebracht. Häufig verbindet man Salzen und Räuchern mit einander, um dem Fleische einen pikanten Salzgeschmack zu ertheilen, z. B. beim Schinken. Um Nahrungsmittel aufzubewahren, legt man sie auch wohl in Essig, welcher denselben Wasser entzieht und die löslichen Eiweissstoffe fällt. Das Pasteur'sche Verfahren, den Wein zu conserviren, indem man ihn bis auf 60° erwärmt, beruht auf der Zerstörung der Fermente. Die Appert'sche Methode znr Conservirung der Nahrungsmittel beruht auf der Austreibung und Absperrung der Luft, auf der Gerinnung der Eiweisskörper und auf der Zerstörung der Keime durch Kochen. Fleisch conservirt man nach dieser Methode, indem man es durch Kochen oder Braten für den Verbrauch vorrichtet, in Büchsen von Weissblech einschliesst, diese zulöthet und dann noch einige Zeit in siedendem Wasser verweilen lässt. Gemüse werden zuerst gekocht, getrocknet, gepresst, dann in die Blechbüchsen gebracht und ebenso behandelt wie das Fleisch. Das Einsieden der Früchte in Dunst, wie es in den Haushaltungen oft ausgeführt wird, beruht ebenfalls auf diesen Verhältnissen, während man beim Einsieden mit Zucker den Saft der Früchte in eine concentrirte Lösung verwandelt, die nicht in Gährung versetzt wird, da nur verdünnte Zuckerlösungen gähren.

Um Holz zu conserviren, entfernt man entweder das Wasser durch Trocknen und bewahrt es durch Ueberzüge (Firniss, Theer, Pech) vor der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit, oder man entfernt die fäulnissfähigen Stoffe (Saftbestandtheile) durch Auslaugen mit kaltem oder heissem Wasser oder Wasserdampf, oder man imprägnirt das Holz mit Lösungen fäulnisswidriger Substanzen.

Hierzu verwendet man kreosothaltige Flüssigkeiten, Lösungen von Kupfer-, Eisen- oder Zinkvitriol oder Mercurichlorid.

Anatomische Präparate und zoologische Naturalien werden durch Aufbewahren in Alkohol, Glycerin oder Petroleum, Thierbälge etc. durch Bestreichen mit einer Lösung von Mercurichlorid oder arseniger Säure vor der Zerstörung geschützt.

## §. 71. Gruppe der Alkaloïde.

Man versteht unter Alkaloïden oder Pflanzenbasen eine Reihe von stickstoffhaltigen im Pflanzenreiche vorkommenden Verbindungen, die sich wie Ammoniak und die künstlichen Ammoniakbasen mit Säuren direct zu Salzen verbinden können, wie z. B.:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ oder } NH_3HCl$$

$$C_{17}H_{19}NO_3 + HCl = C_{17}H_{20}NO_3Cl \text{ oder } C_{17}H_{19}NO_3HCl$$

Morphin. — Morphinhydrochlorid oder chlorwasserstoffsaures Morphin.

Sie sind daher Ammoniakbasen, d. h. Ammoniake, in denen der H ganz oder theilweise durch electropositive Radicale ersetzt ist.

Die stärkeren Alkaloïde bläuen geröthetes Lakmuspapier. Sie haben meist einen intensiv bitteren Geschmack, sind in Wasser meist nur schwierig löslich und werden durch Gerbsäure, Metawolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Mercurichlorid und Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelsalze) und Kaliummercurijodid gefällt. Letzteres Reagens ist besonders für analytische Zwecke ausgezeichnet, da es nur die Alkaloïde fällt. Viele derselben, wie Strychnin und Nicotin, gehören zu den heftigsten Giften, andere wie Morphin und Chinin sind werthvolle Arzneimittel.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen die Alkaloïde entweder aus C, H und N und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch O. Die sauerstofffreien Alkaloïde sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nicht flüchtig.

### A. Sauerstofffreie Alkaloïde.

Die sauerstofffreien flüchtigen Alkaloïde werden im Allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und Kalium- oder Natriumhydroxyd dargestellt. Das Alkali macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat sättigt man mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne ein und nimmt mit Alkohol auf, der das Salz des darzustellenden Alkaloïds löst. Aus dem Sulfat macht man das Alkaloïd durch eine Alkalilösung

wieder frei, schüttelt mit Aether, welcher das Alkaloïd löst, vertreibt dann den Aether durch Erwärmen und destillirt den Rückstand.

**Coniin:** $C_8H_{15}N$ oder $\left.\begin{matrix}(C_8H_{14})''\\H\end{matrix}\right\}N$, findet sich in allen Theilen des Schierlings (Conium maculatum), besonders im Samen. Es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 163,5° siedet, durchdringend widerlich und betäubend riecht und brennend schmeckt. Es ist ein sehr heftiges Gift. Bei Gegenwart von Wasser reagirt es stark basisch, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Die Salze des Coniins krystallisiren schwer und sind im Allgemeinen sehr zerfliesslich. An der Luft zerlegt es sich, wie seine Salze, unter Braunwerden und Bildung von Ammoniak. Durch oxydirende Körper wird es in Buttersäure verwandelt. Auf synthetischem Wege ist es durch Einwirkung von einer Lösung des Ammoniaks in Alkohol auf Butyrylaldehyd erhalten worden.

Das Coniin ist eine secundäre Aminbase, d. h. es ist Ammoniak, in welchem 2 Atome H durch das zweiwerthige Radical: $C_8H_{14}$, ersetzt sind. Dieser Kohlenwasserstoff, das Conylen, ist für sich dargestellt worden, er verhält sich wie die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe und verbindet sich namentlich wie diese direct mit Br. Der H im Coniin kann leicht durch ein Alkoholradical ersetzt werden. So erhält man Aethylconiin: $\left.\begin{matrix}(C_8H_{14})''\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}N$, wenn man Coniin mit Aethyljodid im zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbade erhitzt und das erhaltene Aethylconiinhydrojodid durch Destillation mit Aetzkali zerlegt. Methylconiin: $\left.\begin{matrix}(C_8H_{14})''\\(CH_3)'\end{matrix}\right\}N$, findet sich häufig im rohen Coniin des Handels.

**Nicotin:** $C_{10}H_{14}N_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_5H_7)'''\\(C_5H_7)'''\end{matrix}\right\}N_2$, findet sich in den Blättern und Samen des Tabaks (Nicotiana tabacum). Die schlechteren Tabakssorten enthalten bis 8 Proc., die feineren 2 Proc. Nicotin. Es ist eine ölartige, farblose, bei längerer Aufbewahrung sich bräunende Flüssigkeit von brennendem Geschmack und schwachem, beim Erhitzen jedoch betäubendem Tabakgeruch. Das Nicotin siedet bei 250° unter theilweiser Zersetzung. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; seine wässrige Lösung reagirt stark basisch und fällt viele Metallsalze. Das Nicotin ist höchst giftig und bedingt die betäubenden Wirkungen des Tabaks, indem es sich im Tabakrauch und Tabaksaft vorfindet.

Das Nicotin ist ein tertiäres Diamin, enthält also keinen ersetzbaren H mehr; mit Aethyljodid verbindet es sich zu Aethylnicotinjodid:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_7'''\\C_5H_7'''\end{matrix}\right\}N_2 + 2C_2H_5J = 2\left.\begin{matrix}(C_5H_7)'''\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}NJ.$$

Behandelt man dieses Jodid mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man Aethylnicotinhydroxyd, dessen Lösung stark ätzend und basisch ist.

**Rauch- und Schnupftabakfabrikation.** Behufs Fabrikation des Rauchtabaks werden die getrockneten, sortirten und entrippten Blätter mit Wasser angefeuchtet, mit der sogenannten Sauce, die wesentlich aus einer wässrigen Lösung von Kochsalz, Salpeter, Salmiak, zuckerhaltigen und gewürzhaften Substanzen besteht, getränkt (saucirt oder gebeizt) und in Fässern bei 35° einem Gährungsprozesse unterworfen. Nach der Gährung werden die Blätter getrocknet, und entweder geschnitten, oder als Rollentabak oder zu Cigarren verarbeitet in den Handel gebracht.

Durch den Gährungsprozess bezweckt man, einen Theil des Nicotin zu entfernen, die weiteren in den Tabaksblättern enthaltenen stickstoffhaltigen Stoffe zu zerstören und wohlriechende Substanzen zu entwickeln. Die Salze (Kochsalz, Salpeter) tragen zur Haltbarkeit bei und bedingen ein gleichförmiges und langsames Verbrennen, während die zuckerhaltigen und gewürzhaften Substanzen hauptsächlich zur Bildung jener angenehm riechenden Bestandtheile beitragen, die den Geruch und Geschmack des Tabaks erhöhen.

Bei der Fabrikation von Schnupftabak werden die Tabakblätter auf die oben angegebene Weise saucirt, nur verwendet man als Sauce vorzugsweise Ammoniaksalze und wohlriechende Stoffe. Nach dem Sauciren werden die Blätter einem ersten Gährungsverfahren unterworfen, dann gemahlen, gesiebt, nach dem Sieben angefeuchtet und häufig noch einer zweiten Gährung unterzogen. Die Gährung hat zum Zwecke, die Bildung eines dem Schnupftabak eigenthümlichen Aromas, die Zerstörung eines Theils des Nicotins, die Entwickelung des Tabakgeruchs (Ammoniumcarbonat und Nicotin) und endlich die Umwandlung der stickstoffhaltigen Bestandtheile in Ammoniak und in Humuskörper, von denen die dunkelbraune Farbe des Schnupftabaks herrührt. Die Menge des Nicotins beträgt im Schnupftabak ungefähr 2 Proc. und ist darin theils im freien Zustande vorhanden, theils wie das Ammoniak an eine Säure gebunden. Beiden, dem Nicotin- und Ammoniumsalz, verdankt der Schnupftabak seine reizende Wirkung auf die Schleimhaut der Nase.

## B. Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

Die sauerstoffhaltigen nichtflüchtigen Alkaloïde stellt man gewöhnlich auf die Weise dar, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist, erschöpft, die Lösung des erhaltenen Alkaloïdsalzes durch Eindampfen concentrirt und dann mit Kalk, Ammoniak oder Natriumcarbonat fällt. Der Niederschlag, welcher das Alkaloïd enthält, wird gewaschen und getrocknet und hierauf mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloïd aufnimmt.

### Alkaloïde des Opiums.

Das in Indien, Kleinasien, der Türkei und Aegypten erzeugte Opium ist der durch Einschnitte aus den unreifen Samenkapseln des Mohns (Papaver somniferum) gewonnene, eingetrocknete Milchsaft, welcher bekanntlich als ein sehr wichtiges Arzneimittel, sowie als ein im Orient beliebtes narkotisches Genussmittel verwendet wird. Es besitzt eine graubraune Farbe und einen nicht unan-

genehmen, etwas aromatischen und betäubenden Geruch. Es lässt sich leicht brechen und zerfällt im Wasser, wobei sich ein grosser Theil zu einer braungelben Flüssigkeit löst. Durch Alkohol wird gutes Opium fast vollständig gelöst (Opiumtinktur).

Das Opium enthält verschiedene Alkaloïde, ferner eine indifferente Verbindung, das Meconin: $C_{10}H_{10}O_4$, eine Säure, Meconsäure: $C_7H_4O_7$, mit welcher die Alkaloïde verbunden sind, und verschiedene andere Substanzen. Von den Alkaloïden sind die folgenden am Besten untersucht:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Morphin | $C_{17}H_{19}NO_3$ | Papaverin | $C_{20}H_{21}NO_4$ |
| Codeïn | $C_{18}H_{21}NO_3$ | Narcotin | $C_{22}H_{23}NO_7$ |
| Thebaïn | $C_{19}H_{21}NO_3$ | Narceïn | $C_{23}H_{29}NO_9$ |

Das wichtigste dieser Alkaloïde ist das

**Morphin** oder **Morphium**: $C_{17}H_{19}NO_3$ krystallisirt mit einem Mol. Krystallwasser in kleinen rhombischen Prismen, schmeckt schwach bitter und reagirt deutlich basisch. In Wasser ist es nur wenig löslich, in Alkohol leicht löslich, in Aether aber nicht. Auch in Lösungen von Alkalien und in Kalkwasser löst es sich leicht, nicht aber in Ammoniak. Das Morphin enthält keinen durch Alkoholradicale ersetzbaren H, ist also eine tertiäre Aminbase. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende, sehr bittere Salze welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Die gebräuchlichsten Salze sind das chlorwasserstoffsaure Morphin oder Morphin-Hydrochlorid: $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3$ aq., das in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, und das essigsaure Morphin, welches zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln bilet, deren Zusammensetzung nicht genau bekannt ist.

Das Morphin ist ein heftiges Gift. Seine Wirkung auf den menschlichen Organismus stimmt mit der des Opiums im Allgemeinen überein und es wird jetzt in der Medicin das Morphin sowie seine Salze häufig statt diesem angewendet.

## Alkaloïde der Chinaarten.

In den Rinden der Chinabäume (Cinchona), welche in Südamerika einheimisch sind, aber jetzt auch in Ostindien und Java cultivirt werden, kommen mehrere Alkaloïde vor, unter denen Chinin und Cinchonin die wichtigsten sind. Jedes derselben geht unter gewissen Einflüssen in eine isomere Modification, ersteres in das Chinidin, letzteres in das Cinchonidin über. Die Alkaloïde sind in der Rinde mit einer eigenthümlichen Säure, der Chinasäure: $C_7H_{12}O_6$, verbunden.

**Chinin**: $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Das Chinin erscheint aus seinen Lösungen in Säuren gefällt als weisse erdige Masse und krystallisirt aus einer ätherischen Lösung mit 3 Mol. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln. In Wasser ist es schwer löslich, dagegen

etwas löslicher in Wasser, welches Ammoniak oder Kaliumchlorid enthält und leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren basisch und schmecken äusserst bitter. Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase, denn es verbindet sich mit den Jodiden der Alkoholradicale zu Ammoniumverbindungen.

Als dihydrische Diaminbase verbindet es sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: normalen und basischen. So bildet es mit Salzsäure folgende zwei Salze:

$C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 3aq.$ . . . basisches Hydrochlorid,
$C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl$ . . . . . normales Hydrochlorid.

Die basischen Salze sind in Wasser schwer löslich, die normalen leicht löslich. Das im Handel vorkommende basische Chininsulfat: $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 7$ aq., krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, welche an der Luft verwittern und zu einem feinen Pulver zerfallen. Es ist in Wasser wenig löslich, löst sich aber leicht auf Zusatz einiger Tropfen von verdünnter Schwefelsäure, indem es in das normale Salz: $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4$, übergeht. Die Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in hohem Grade. Setzt man zur Auflösung des Chinins oder eines Chininsalzes Chlorwasser und hierauf sogleich einen Ueberschuss von Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün, welche Erscheinung man als Reaction auf Chinin benutzt.

Das Chinin und seine Salze finden als höchst werthvolle Arzneimittel, besonders gegen Wechselfieber, in der Medicin Verwendung.

**Cinchonin**: $C_{20}H_{24}N_2O$, kommt immer mit Chinin zusammen vor und kann leicht von letzterem getrennt werden, da es sich nur wenig in Alkohol löst und in Aether fast unlöslich ist. Es krystallisirt in glänzenden Prismen, schmeckt sehr bitter und hat grosse Aehnlichkeit mit dem Chinin, steht ihm aber an heilkräftiger Wirkung erheblich nach. Esenso wie das Chinin liefert das Cinchonin mit jeder Säure zwei Salze: ein normales und ein basisches. Die Cinchoninsalze gleichen denen des Chinins, sind aber leichter in Wasser und Alkohol löslich als die letzteren. Mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt gibt das Cinchonin keine Färbung, wie das Chinin.

**Chinoïdin.** Unter diesem Namen wird ein Fiebermittel angewendet, welches man in den Chininfabriken durch Fällung der Mutterlaugen des Chinins mit Alkalien als harzigen, braunen, sehr bitteren Niederschlag erhält. Das Chinoïdin enthält die oben erwähnten, dem Chinin und Cinchonin isomeren Basen Chinidin und Cinchonidin, harzartige und verschiedene andere Stoffe.

## Alkaloïde der Strychnosarten.

In den Früchten und anderen Theilen der Strychnosarten, hauptsächlich in den Krähenaugen oder Samen von Strychnos

Nux vomica und den Ignatiusbohnen, den Samen von Strychnos Ignatius, sind zwei sehr giftige Alkaloïde, das Strychnin und das Brucin, enthalten.

**Strychnin:** $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Dasselbe krystallisirt in rhombischen Säulen, schmeckt äusserst bitter und ist in Wasser, wasserfreiem Alkohol und Aether kaum löslich, in wasserhaltigem Alkohol löst es sich reichlicher. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende, in Wasser lösliche Salze die wie das Strychnin höchst bitter schmecken. Das Strychnin lässt sich, selbst in geringen Mengen, leicht erkennen; fügt man nämlich zu Strychnin etwas Kaliumdichromat und dann etwas Schwefelsäure, so tritt eine schön violettblaue Färbung ein, die allmählig in Roth und dann Gelb übergeht. Mit Methyljodid liefert das Strychnin ein neues Alkaloïd, das durch Substitution eines Methylmolecüls für 1 At. H entstanden und nicht giftig ist.

Das Strychnin, wie dessen Salze, gehören zu den stärksten Giften. In Minimaldosen wird es als Arzneimittel angewendet.

**Brucin:** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4$ aq. Das Brucin ist steter Begleiter des Strychnin, löst sich leichter in Alkohol und Wasser als dieses und ist weniger giftig als dasselbe. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, welche durch Salpetersäure, wie das freie Alkaloïd, schön roth gefärbt werden.

## Verschiedene andere Alkaloïde.

**Atropin:** $C_{17}H_{23}NO_3$, findet sich in der Tollkirsche (Atropa Belladonna) und im Stechapfel (Datura Stramonium). Es krystallisirt in weissen Krystallnadeln, schmeckt unangenehm bitter und scharf und ist in Wasser und Alkohol löslich. Es ist ein sehr starkes Gift und bewirkt Erweiterung der Pupille, wenn es in die Augen gebracht wird.

**Aconitin:** $C_{30}H_{47}NO_7$, findet sich im Sturmhut (Aconitum Napellus). Es ist ein weisses, körniges Pulver von scharf bitterem Geschmack, welches wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol ist. Es ist sehr giftig.

**Veratrin:** $C_{32}H_{52}N_2O_8$, findet sich in der weissen Niesswurzel (Veratrum album) und im Sabadillsamen (Veratrum Sabadillae). Es erscheint als weisses, oder weisslich grünes Pulver, das unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether ist. Es ist sehr giftig und erregt in kleinster Menge als Staub oder Lösung in die Nase gebracht, heftiges Niesen.

**Piperin:** $C_{17}H_{19}NO_3$, ist in den verschiedenartigen Pfefferarten enthalten. Es krystallisirt in farblosen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol

und Aether. Durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali wird es in Piperidin und Piperinsäure gespalten:

$$\underset{\text{Piperin.}}{C_{17}H_{19}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Piperidin.}}{C_5H_{11}N} + \underset{\text{Piperinsäure.}}{C_{12}H_{10}O_4}$$

Das Piperidin ist eine farblose, nach Pfeffer und Ammoniak riechende Flüssigkeit.

**Theobromin:** $C_7H_8N_4O_2$, ist in den Cacaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao, enthalten. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether. Es ist eine schwache Basis, seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. In wässrigem Ammoniak ist es löslich; setzt man zu dieser Lösung Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag von Theobrominsilber: $C_7H_7AgN_4O_2$, welcher mit Methyljodid erhitzt Silberjodid und Methyltheobromin oder Caffeïn gibt.

$$\underset{\text{Theobrominsilber.}}{C_7H_7AgN_4O_2} + \underset{\text{Methyljodid.}}{CH_3J} = AgJ + \underset{\text{Caffeïn.}}{C_7H_7(CH_3)'N_4O_2}$$

**Cacaomasse und Chocolade.** Die Cacaobohnen enthalten ausser Theobromin an 40 bis 50 Proc. eines milde schmeckenden Fettes: Cacaobutter, ausserdem Gerbsäure, Legumin und etwas Stärkemehl. Durch Rösten, Entschälen und Zerreiben der Bohnen in einem erwärmten Reibeapparat erhält man die Cacaomasse. Versetzt man diese mit Zucker und Gewürzen, so erhält man die Chocolade.

**Caffeïn oder Methyltheobromin:** $C_8H_{10}N_4O_2$ oder $C_7H_7(CH_3)'N_4O_2$. Dieses Alkaloïd findet sich in den Blättern und Samen des Kaffeestrauches (1/4—1 Proc.), im Thee (2—4 Proc.), im Paraguaythee (1—2 Proc.) und in der Guarana (5 Proc.), einem Arzneimittel, welches in Südamerika aus den Früchten von Paullinia sorbilis bereitet wird. Das Caffeïn krystallisirt mit einem Mol. Krystallwasser in feinen seidenglänzenden Nadeln, die bei 225° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es schmeckt schwach bitter und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die aber schon durch Wasser zersetzt werden. Das Caffeïn wirkt in kleiner Menge genommen aufregend, in grösserer Menge bewirkt es Schlaflosigkeit, Zittern und andere nervöse Erscheinungen, daher die bekannten Wirkungen nach dem Trinken von Kaffee und Thee.

**Kaffee.** Die Kaffeebohnen enthalten ausser Caffeïn, Fett, Kaffeegerbsäure, Legumin und Zucker. Behufs der Zubereitung von Kaffee werden die Bohnen geröstet, wodurch aromatische brenzliche Stoffe erzeugt werden, die mit dem Caffeïn zu den Eigenschaften eines guten Kaffees wesentlich beitragen. Die Röstung darf aber nur bis zur hellbraunen Farbe der Bohnen ausgedehnt werden, weil sich sonst das Caffeïn verflüchtigen und die übrigen Hauptbestandtheile der Bohnen zersetzen, d. h. verkohlen würden. Die gerösteten Kaffeebohnen verlieren beim Aufbewahren unter dem Einflusse der Luft ihren aromatischen Geruch. Um diese schädliche Einwirkung der Luft zu verhüten, bestreut man die Bohnen, ehe sie aus dem Röstgefäss kommen, mit Zuckerpulver (circa 1/30 des Gewichts der Bohnen), wobei der Zucker schmilzt (Caramel und die Bohnen beim Umschütteln mit einer dünnen firnissartigen Schicht

überzieht. Hierauf lässt man die Bohnen auf einem Eisenblech ausgebreitet rasch erkalten und bewahrt sie an einem trockenen Orte auf.

Die Bereitung des Kaffee's geschieht durch Filtration, durch Aufguss und durch Kochen.

Die Filtration in Kaffeemaschinen gibt oft, aber nicht immer, einen guten Kaffee. Wenn nämlich das Aufgiessen des siedenden Wassers auf das Kaffeepulver langsam geschieht oder das Wasser nicht rasch durchläuft, so kommen die Tropfen mit zu viel Luft in Berührung, deren O die aromatischen Bestandtheile verändert, oft ganz zerstört. Ausserdem ist die Ausziehung der Bohnen nach dieser Methode eine unvollkommene, denn anstatt 20 Proc. löst das Wasser nur 7—10 Proc. Kaffeebestandtheile auf, während 10—13 Proc. verloren gehen.

Durch Aufguss, indem man den gemahlenen Kaffee mit siedendem Wasser anbrüht und 10 Minuten lang stehen lässt, erhält man zwar einen sehr aromatischen Kaffee, aber von geringem Extractgehalt.

Durch Kochen, indem man das Kaffeepulver mit kaltem Wasser auf das Feuer setzt und die Flüssigkeit nur kurz aufsieden lässt, erhält man einen sehr guten Kaffee. Siedet man aber längere Zeit fort, wie dies häufig geschieht, so werden die aromatischen Theile verflüchtigt; der Kaffee ist alsdann reich an Extrakt, aber arm an Aroma.

Die von v. Liebig vorgeschlagene Methode der Kaffeebereitung verbindet Aufguss und Abkochung mit einander. Man füllt ein kleines Blechgefäss (etwa 15 Grm. roher Bohnen fassend) mit gerösteten Bohnen (hinreichend für 2 Tassen) und mahlt sie erst vor dem Gebrauch zu einem gröblichen Pulver. Hierauf bringt man $^3/_4$ des Kaffeepulvers mit 2 vollen Tassen Wasser zum Sieden und lässt diese Mischung volle 10 Minuten kochen. Nach dieser Zeit wird das zurückbehaltene Viertel Kaffeepulver eingetragen, das Kochgefäss vom Feuer entfernt und bedeckt 5—6 Minuten bei Seite gestellt. Wird nun umgerührt, so setzt sich das auf der Oberfläche schwimmende Pulver leicht zu Boden und der Kaffee ist dann, vom Pulver abgegossen, zum Genusse fertig.

Kaffeesurrogate, wie das sogenannte Kaffeeextract, geröstete Cichorie oder Gerste, geröstete Möhren, Runkelrüben, Eicheln und Kastanien u. s. w., welche häufig zur Kaffeebereitung dienen, liefern keinen Kaffee, da ihnen die Hauptbestandtheile der Kaffeebohnen fehlen. Werden sie aber, wie dies oft geschieht, mit Kaffeepulver gemischt verwendet, so erfüllen sie weiter nichts, als dass sie den Kaffee dunkler färben und den Kaffeeconsumenten, der die Güte des Kaffees nach seiner Farbe beurtheilt, täuschen.

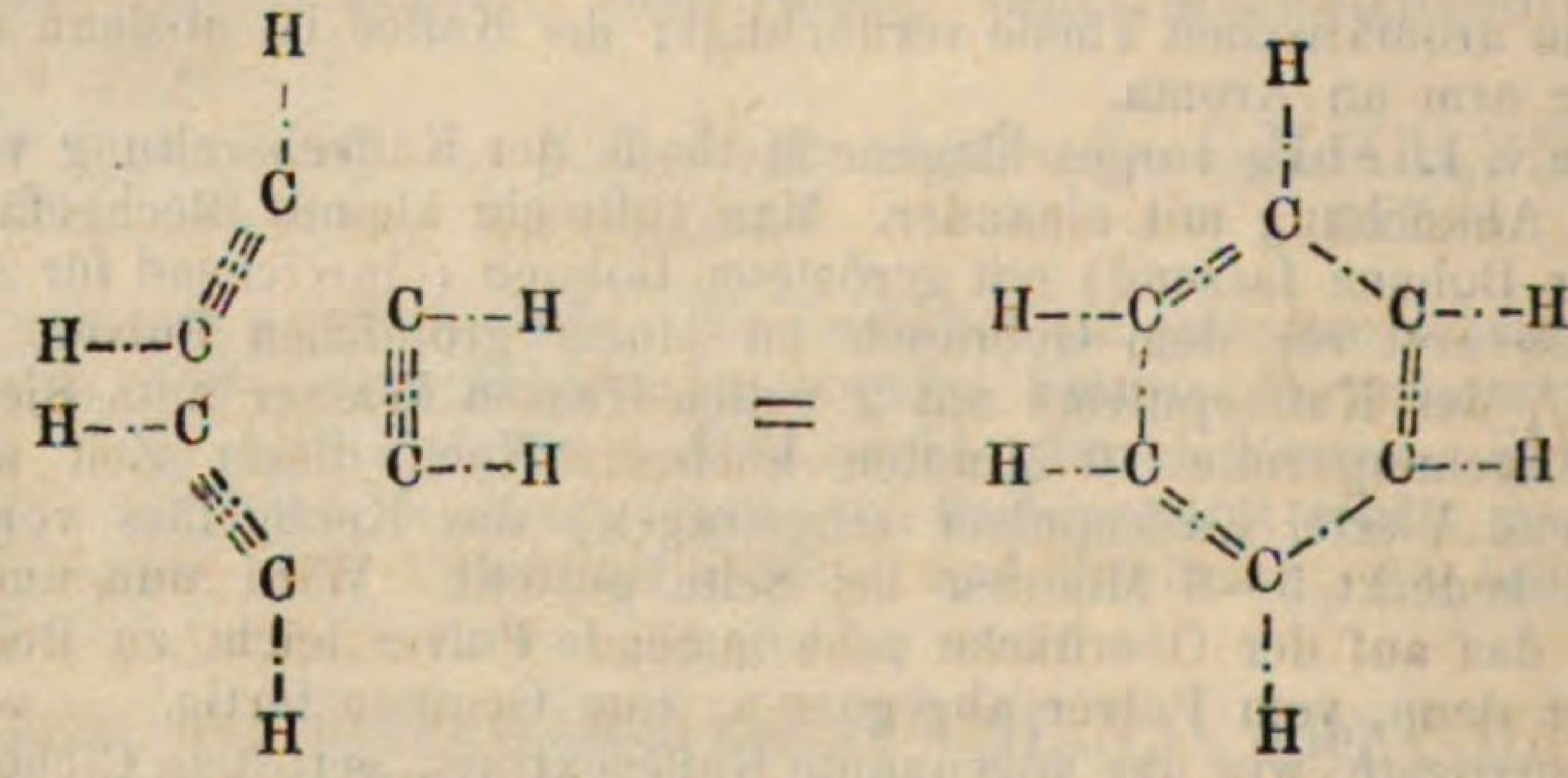
**Thee.** Mit dem Namen Thee bezeichnet man im Allgemeinen einen heissen Aufguss verschiedener, zum Theil heilkräftiger Pflanzentheile (Chamillen, Wollblumen u. s. w.), im engeren Sinne aber versteht man unter Thee einen heissen Aufguss der Blätter zweier Arten des Theestrauches (Thea viridis und Thee Chinensis), die namentlich von China aus, als grüner und schwarzer Thee, in den Handel kommen. Die Theeblätter enthalten ausser Caffeïn ein ätherisches Oel, das dem Thee sein Aroma verleiht, einen eiweissartigen Körper, Gerbsäure u. s. w. Behufs der Bereitung des Thees übergiesst man die Theeblätter mit oder ohne einen geringen Beisatz von Zimmt und Vanille mit siedendem Wasser, lässt sie bedeckt 10 Minuten stehen und giesst die Flüssigkeit dann ab.

## § 72. Gruppe der aromatischen Verbindungen.

Unter dem Namen aromatische Verbindungen fasst man eine grosse Anzahl von Körpern zusammen, welche unter einander ähnliche, zahlreiche Beziehungen aufweisen, wie die früher beschriebenen Fettkörper. Ihre Bezeichnung als aromatische Verbindungen rührt davon her, dass viele derselben, namentlich auch diejenigen, welche man zuerst kennen lernte, einen starken, meist

nicht unangenehmen Geruch besitzen. Alle zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen zeichnen sich durch einen verhältnissmässig reichen Gehalt an C aus, von welchem Elemente sie mindestens 6 Atome, theils in einfacher, theils in doppelter Bindung enthalten.

Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol: $C_6H_6$, ein Kohlenwasserstoff, von dem sich alle aromatischen Verbindungen ableiten lassen und der zugleich die Verbindung der Gruppe mit den Fettkörpern vermittelt, indem er auf sehr einfache Weise aus dem Acetylen (S. 505) dargestellt werden kann. Erhitzt man nämlich Acetylen auf eine etwas unter der Rothglühhitze liegende Temperatur, so verwandelt es sich in polymere Modificationen und zwar bildet sich als Hauptprodukt Triacetylen oder Benzol:



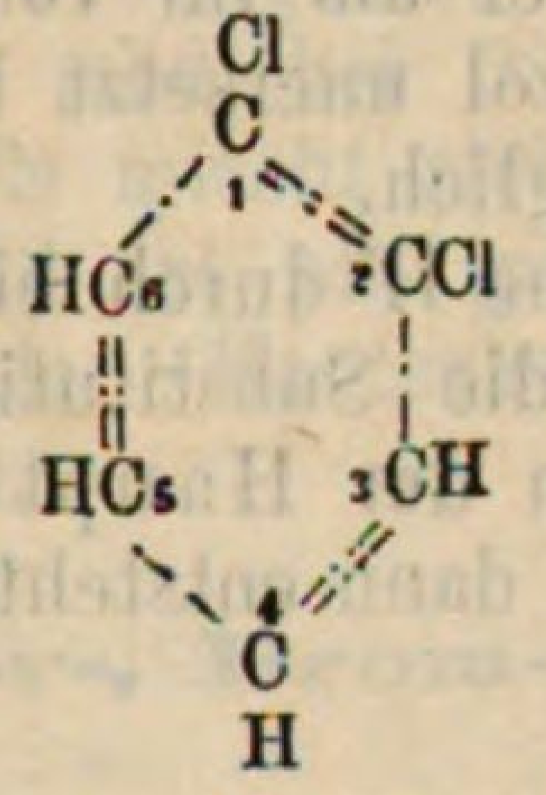
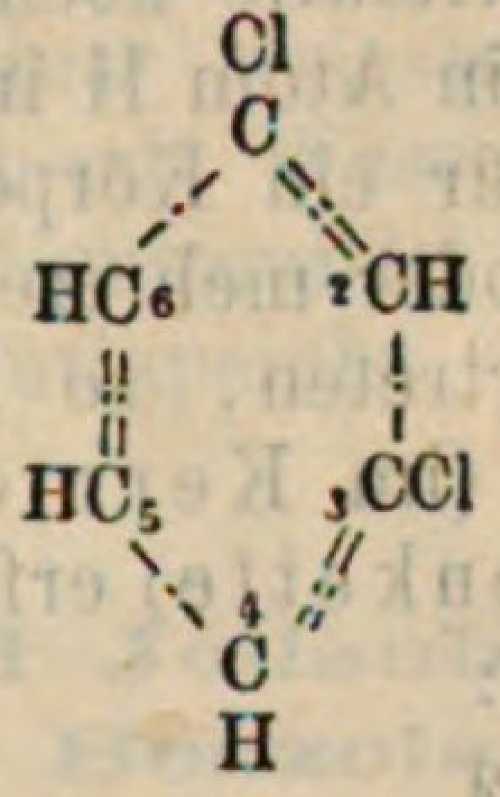
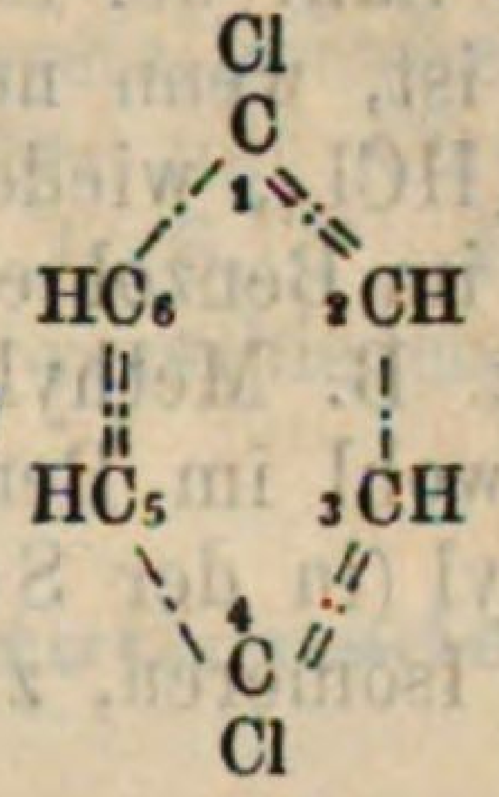
3 Mol. Acetylen. 1 Mol. Benzol.

Im Benzol sind also von den Verwandtschaftseinheiten der 6 At. C 18 zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die übrigen 6 durch H gesättigt. Die Kohlenstoffatome unter sich sind abwechselnd durch je eine und je zwei Verbindungseinheiten vereinigt, in der Weise, dass sie eine ringförmig geschlossene Kette bilden. Die sechs Verwandschaftseinheiten dieses dem Benzol zu Grunde liegenden Kohlenstoffradicals können nicht nur durch sechs Atome H oder eines anderen einwerthigen Elementes gesättigt werden, sondern auch eine jede kann durch je eine Verbindungseinheit eines mehrwerthigen Elementes gesättigt werden, in diesem Falle aber muss dieses Element natürlich andere Atome in die Verbindung einführen; d. h. ein zusammengesetztes Radical tritt in die Verbindung ein. Es lassen sich demnach alle aromatischen Verbindungen vom Benzol auf einfache Weise dadurch ableiten, dass man annimmt, es seien in demselben andere Elemente oder zusammengesetzte Radicale an die Stelle von H getreten.

**Isomerien.** Wird in dem Benzol nur ein At. H ersetzt, so ist es gleichgiltig, welches getroffen wird, da alle sechs Wasserstoffatome auf vollständig gleiche Weise gebunden sind.

Es gibt also nur ein Chlorbenzol, nur ein Hydroxylbenzol, nur ein Amidobenzol u. s. w.

Anders ist schon das Verhältniss, wenn zwei Atome H des Benzols durch zwei einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt sind, da in Beziehung auf eines dieser Wasserstoffatome die fünf übrigen in drei verschiedenen Stellungen sich befinden, also einige unter diesen zu jenem ersten relativ gestellt sind. Treten z. B. 2 Atome Cl in das Benzol für 2 At. H. ein, so sind drei Fälle zu unterscheiden:

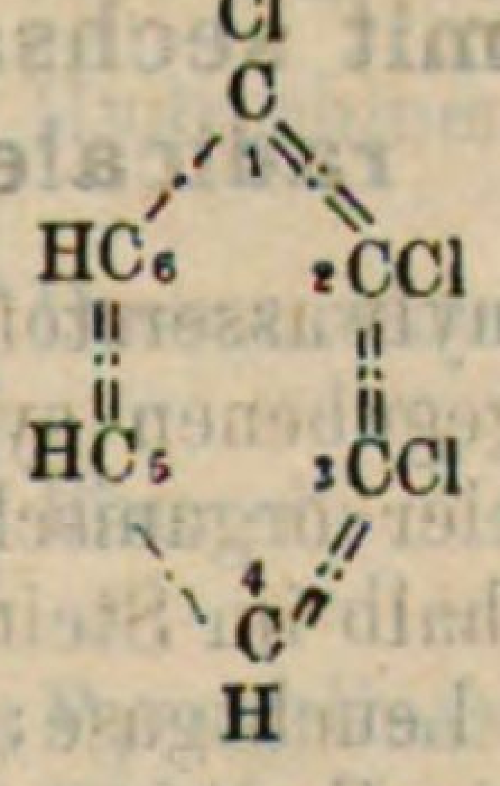
1) 
2) 
3) 

also wenn wir das oberste Kohlenstoffatom mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:

1) $C_6H_4\begin{cases}1Cl\\2Cl\end{cases}$, 2) $C_6H_4\begin{cases}1Cl\\3Cl\end{cases}$, 3) $C_6H_4\begin{cases}1Cl\\4Cl\end{cases}$

ein vierter Körper ist nicht möglich, denn 1.5 ist gleich 1.3, weil die beiden Atome Cl durch ein Atom H geschieden sind, und 1.6 ist gleich 1.2. Es sind folglich die beiden eintretenden Elemente oder Atomgruppen entweder 1) neben einander gelagert (1.2, 1.6) oder 2) durch ein Atom H getrennt (1.3, 1.5), oder 3) durch zwei Atome H getrennt, einander gegenübergestellt (1.4). Folglich sind theoretisch drei Dichlorbenzole, drei Dihydroxylbenzole, drei Diamidobenzole u. s. w. möglich. Thatsächlich hat man in vielen Fällen drei auf die angegebene Weise isomere Verbindungen, nie aber mehr als drei wahrgenommen.

Werden drei Atome H des Benzols durch drei einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so können auch wieder drei Isomeren existiren, wenn die drei für H eintretenden Elemente oder Atomgruppen identisch sind:

1) 
2) 
3) 

also 1) $C_6H_3\begin{cases}1Cl\\2Cl\\3Cl\end{cases}$, 2) $C_6H_3\begin{cases}1Cl\\2Cl\\4Cl\end{cases}$, 3) $C_6H_3\begin{cases}1Cl\\3Cl\\5Cl\end{cases}$

(1·2.5) ist = (1·2.4) und (1·2.6) ist = (1·2.3).

Treten aber verschiedene Elemente oder Atomgruppen für drei At. H in das Benzol ein, so wird die Zahl der Isomeren noch grösser. Bei zwei verschiedenen Elementen ist z. B. die Zahl der Isomeren gleich 6.

Bei vierfacher Substitution findet, sobald alle vier At. H durch dasselbe Element etc. vertreten sind, dieselbe Relation statt, wie bei zweifacher Substitution, bei Eintritt verschiedener Elemente etc. wird die Zahl der Isomeriefälle noch grösser als im vorigen Falle. Endlich ist, wenn nur ein Atom H im Benzol unersetzt bleibt, also z. B. $C_6HCl_5$, wieder nur ein Körper möglich.

Ist im Benzol ein (oder mehrere) Atome H durch ein Alkoholradical z. B. Methyl vertreten, so kann die Substitution von Cl z. B. sowohl im Benzol (im Kern oder in der Hauptkette) als im Methyl (in der Seitenkette) erfolgen, dann entsteht eine neue Art von Isomeren, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH_3\end{cases} \text{ oder } C_6H_5\ (CH_2Cl)'.$$

Additionsprodukte. Unter gewissen Bedingungen kann die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Kohlenstoffkerns der aromatischen Körper in die einfache übergehen, wodurch sich, ähnlich wie bei den wasserstoffärmeren Verbindungen der Fettkörper (s. S. 496) Additionsprodukte bilden. Bei der Bildung dieser Additionsprodukte bleibt die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome erhalten; dieselbe wird nur gelockert und die so entstehenden Verbindungen gehen leicht wieder in die ursprüngliche Wasserstoffverbindung über. Es ergibt sich daraus, dass nicht mehr als sechs einwerthige Radicale sich dem Benzol zuaddiren können und dies hat auch die Erfahrung bestätigt. So kann sich Benzol mit Cl zu folgenden Verbindungen vereinigen:

| | |
|---|---|
| Benzoldichlorid | $C_6H_6Cl_2$ |
| Benzoltetrachlorid | $C_6H_6Cl_4$ |
| Benzolhexachlorid | $C_6H_6Cl_6$ |
| Benzoltrichlorhydrin | $C_6H_6Cl_3(OH)'_3$. |

## A. Verbindungen mit sechsatomigen Kohlenstoffradicalen.

**Benzol** (Benzin, Phenylwasserstoff): $C_6H_6$. Das Benzol entsteht ausser auf dem oben angegebenen synthetischen Wege auch bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und der Steinkohlen; es findet sich deshalb im Steinkohlentheeröl und in geringer Menge dampfförmig im Leuchtgase; auch in einigen Sorten von Steinöl ist etwas Benzol enthalten.

Man erhält das Benzol, indem man rohes Benzol (s. S. 534), welches ausser Benzol gewöhnlich Toluol und kleine Mengen anderer Kohlenwasserstoffe enthält, destillirt, den bei 80—90° übergehenden

Antheil auffängt und ihn bis auf — 12° abkühlt; das Benzol scheidet sich aus demselben in Krystallen ab. Am reinsten erhält man das Benzol durch Destillation von Benzoesäure mit gebranntem Kalk:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \, . \, CO \end{matrix}\right\} O + CaO = CaCO_3 + C_6H_6.$$

Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherisch riecht, bei 82° siedet und bei 0° zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Es mischt sich nicht mit Wasser, aber mit Alkohol und Aether und ist ein gutes Lösungsmittel für J, S, P, ätherische Oele, Fette, Kautschuk, Guttapercha und verschiedene andere Substanzen.

### a. Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Benzols.

**Monochlorbenzol**: $C_6H_5Cl$, erhält man, wenn man in mit etwas J vermischtes Benzol nicht zu lange Chlorgas einleitet. Es bildet eine stark lichtbrechende bei 136° siedende Flüssigkeit. In diesem Körper lässt sich noch weiter H durch Cl atomweise vertreten:

| | | |
|---|---|---|
| Dichlorbenzol: $C_6H_4Cl_2$ | | Pentachlorbenzol: $C_6HCl_5$ |
| Trichlorbenzol: $C_6H_3Cl_3$ | | Hexachlorbenzol oder Perchlorbenzol: $C_6Cl_6$. |
| Tetrachlorbenzol: $C_6H_2Cl_4$ | | |

Die sämmtlichen Substitutionsprodukte zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus und es kann ihnen das Cl lange nicht so leicht entzogen werden, wie den Chloriden der Alkoholradicale

Die Brom- und Jodsubstitutionsprodukte des Benzols verhalten sich den Chlorderivaten durchaus ähnlich.

### b. Hydroxylderivate des Benzols.

Genauer gekannt sind von derartigen Derivaten des Benzols folgende:

Monohydroxylbenzol oder Phenol . . . $C_6H_5$ (OH)'

| | | |
|---|---|---|
| Dihydroxylbenzole | Hydrochinon . . . | $C_6H_4 \begin{cases} 1\ OH \\ 2\ OH \end{cases}$ |
| | Brenzcatechin . . | $C_6H_4 \begin{cases} 1\ OH \\ 3\ OH \end{cases}$ |
| | Resorcin . . . . . | $C_6H_4 \begin{cases} 1\ OH \\ 4\ OH \end{cases}$ |
| Trihydroxylbenzole | Pyrogallussäure . / Phloroglucin . | $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$ |

Bei den Trihydroxylbenzolen ist die Stellung, in welcher sich die drei Hydroxyle befinden, noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

**Monohydroxylbenzol** oder **Phenol** (Phenylalkohol, Carbolsäure): $C_6H_6O = C_6H_5(OH)'$, ist im Steinkohlentheer enthalten und wird daraus erhalten, wenn man die bei dessen Destillation zwischen 150 und 200° übergehende Flüssigkeit mit concentrirter Kaliumlauge vermischt, hierauf Wasser zufügt, bis sich Alles auflöst, ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel entfernt und den Rest mit Salzsäure ansäuert; das Phenol scheidet sich aus demselben aus, wird gewaschen und über Calciumchlorid abdestillirt. So dargestellt bildet es einen weissen, in langen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 35° schmilzt und bei 185° siedet. Eine sehr geringe Menge von Wasser bewirkt, dass es nicht krystallisirt und dann als eine farblose, ölartige Flüssigkeit erscheint. (Das gewöhnliche käufliche Phenol zieht an der Luft Wasser an und zerfliesst zu einer röthlichen Flüssigkeit.) Es ist giftig, hat einen durchdringend unangenehm, kreosotähnlichen Geruch und einen brennenden, ätzenden Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether.

Das H des Hydroxyls des Phenols verhält sich jenem der Alkohole der Fettkörper sehr ähnlich. Er wird schwierig durch Metalle vertreten und diese Verbindungen sind analog dem Kaliumäthylat u. s. w. sehr unbeständig. Leichter erfolgt seine Vertretung durch Säureradicale und Alkoholradicale und es entstehen so den Aethern und dem zusammengesetzten Aether der Alkohole ähnliche Substitutionsprodukte. Das Phenol und die ihm analog zusammengesetzten Verbindungen (Phenole) sind aber von den wirklichen Alkoholen wesentlich dadurch unterschieden, dass sie bei der Oxydation weder ein Aldehyd noch eine Säure bilden. Es erklärt sich dies dadurch, dass in diesen Verbindungen das Hydroxyl mit einem Kohlenstoffatom vereinigt ist, dessen sämmtliche anderen Affinitäten durch C gesättigt sind, weshalb eine Substitution von 2 At. H in der Nachbarschaft der Gruppe OH durch 1 At. O nicht möglich ist (vgl. S. 507).

Unreines mit Cresol (s. unten) und Kohlenwasserstoffen vermengtes Phenol wird häufig unter dem Namen Kreosot oder Steinkohlenkreosot anstatt des eigentlichen Kreosots (Buchenholzkreosot) in den Handel gebracht. Das Phenol besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, die Fäulniss organischer Stoffe zu verhindern und wird deshalb als Conservations- und Desinfectionsmittel verwendet.

Der noch im Phenol enthaltene Benzolrest hat die Fähigkeit, Substitutionsprodukte zu bilden, beibehalten und es ist eine grosse Anzahl solcher Substanzen bekannt. So bildet sich bei längerem Erwärmen von Phenol mit Salpetersäure das **Trinitrophenol** oder die **Pikrinsäure**: $C_6H_2(NO_2)'_3 . OH$; diese Verbindung erhält man auch durch Oxydation bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, Salicin und viele andere der aromatischen Gruppe angehörige oder damit verwandte Körper. Das Trinitrophenol bildet

gelbe, glänzende Krystalle, welche schwer im Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die Lösungen sind gelb, schmecken ausserordentlich bitter und röthen Lakmus. Es ist giftig. Rasch erhitzt, explodirt es heftig. Es färbt thierische Faserstoffe, wie Seide und Wolle gelb und findet daher in der Färberei Anwendung. Mit den Basen liefert es krystallisirbare gelbe oder rothgelbe, salzähnliche Verbindungen, welche grossentheils in Wasser löslich sind. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, einige auch schon durch Stoss oder Schlag.

Durch die Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Phenol entsteht Phenylbraun, ein Gemenge von Dinitrophenol: $C_6H_3(NO_2)'_2.OH$, mit einem nicht näher untersuchten braunen Körper, welches sich in Wasser wenig, dagegen in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löst; ferner bildet sich beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure Corallin, ein scharlachrother Farbstoff, der bis jetzt nicht genauer untersucht ist. Phenylbraun und Corallin finden ebenfalls in der Färberei Anwendung.

**Orthodihydroxylbenzol** oder **Hydrochinon**: $C_6H_4\begin{cases}1OH\\2OH\end{cases}$, bildet sich leicht durch Addition von H zu Chinon: $C_6H_4O_2$, und wird durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in dem Chinon suspendirt ist, dargestellt:

$$C_6H_4O_2 + 2H = C_6H_4(OH)'_2$$

Es krystallisirt in rhombischen Säulen, welche sich im Wasser leicht lösen. Durch den O der Luft und durch alle Oxydationsmittel geht es in Chinon über.

**Metadihydroxylbenzol** oder **Brenzcatechin**: $= C_6H_4\begin{cases}1OH\\3OH\end{cases}$, findet sich in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes (Holzessig), des Gummi Catechu (der eingetrocknete Auszug von Acacia Catechu) und vieler anderer Pflanzenextrakte. Auch durch Erhitzen von Monojodphenol mit Aetzkali lässt sich die Bildung des Brenzcatechin veranlassen:

$$\underset{\text{Monojodphenol.}}{C_6H_4J(OH)'} + KOH = KJ + \underset{\text{Brenzcatechin.}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}}$$

Das Brenzcatechin bildet weisse, glänzende Krystalle, hat einen schwachen aber angenehmen Geruch und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Von den Derivaten desselben ist das **Methylbrenzcatechin** oder **Guajacol**: $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$, zu erwähnen. Dieser Körper ist ein Bestandtheil des ächten Kreosots, tritt aber auch bei der trockenen Destillation des Guajakharzes auf. Es ist eine farblose, an der Luft nachdunkelnde Flüssigkeit von mild aromatischem Geruch.

**Paradihydroxylbenzol** oder **Resorcin**: $C_6H_4\begin{cases}1OH\\4OH\end{cases}$, wird als Zersetzungsproduct verschiedener Harze (Galbanum, Ammoniakgummi u. s. w.) gewonnen. Es krystallisirt in Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind und süsslich kratzend schmecken. An der Luft wird es roth.

**Trihydroxylbenzol** od. **Pyrogallussäure**: $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)'_3$, wird erhalten, indem man scharf getrocknete Gallussäure mit dem doppelten Gewicht Bimssteinpulver in einer Retorte im Oelbade auf 215° erhitzt, wobei sich dieselbe in Kohlensäureanhydrid und Pyrogallussäure spaltet:

$$\underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Pyrogallussäure.}}{C_6H_6O_3} + CO_2$$

Die Pyrogallussäure sublimirt in blendend weissen langen Blättchen, schmeckt bitter und röthet Lakmus nicht. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die trockene Säure hält sich an der Luft unverändert, die Auflösung in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, absorbirt rasch O und färbt sich dabei braun. Man bedient sich daher einer alkalischen Lösung der Pyrogallussäure bei der Analyse der Luft zur Bestimmung des O. Die Gold- und Silberlösungen werden von Pyrogallussäure rasch reducirt: sie wird deshalb in der Photographie in grosser Menge angewandt.

**Phloroglucin**: $C_6H_3(OH)'_3$. Diese mit Pyrogallussäure isomere Verbindung ist ein Spaltungsproduct verschiedener complicirter Verbindungen, namentlich Glucosiden. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in grossen rhombischen Säulen, die süss schmecken.

**Chinon**: $C_6H_4O_2$, wird durch Destillation von Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten. Es bildet goldgelbe Krystalle, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich sind.

Das Chinon liefert uns den Typus einer ganzen Klasse von Verbindungen, in welchen die beiden Sauerstoffatome mit je einer Verwandtschaftseinheit für zwei At. H in den Benzolring eingetreten sind, während sie ihre zweite Verwandtschaftseinheit unter sich ausgleichen. Die Formel des Chinon ist demnach: $C_6H_4\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$.

## c. Nitro- und Amidoderivate des Benzols.

Unter den Nitrosubstitutionsprodukten des Benzols ist das wichtigste das

**Nitrobenzol**: $C_6H_5(NO_2)'$. Man erhält diese Verbindung durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure und Vermischen mit Wasser, wobei das Nitrobenzol sich ölförmig aus-

scheidet. Es ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt und bei 205° siedet. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in Alkohol und in Aether.

Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder Mirbanöl in den Handel gebracht und in den Parfümerien statt des Bittermandelöls angewendet.

Das wichtigste Amidoderivat des Benzols ist das

**Amidobenzol** oder **Anilin** (Phenylamin): $C_6H_5(NH_2)'$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Dasselbe findet sich in geringer Menge (1/2 Proc.) im Steinkohlentheer. Man erhält es durch Behandlung von Nitrobenzol mit reducirenden Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Zink oder Zinn und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, d. h. mit H im Entstehungszustande:

$$\underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5(NO_2)'} + 6H = 2H_2O + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5(NH_2)'}$$

Das käufliche rohe Anilin (Anilinöl) ist ein Gemenge von Anilin und Toluidin (s. unten) und wird aus dem schweren Steinkohlentheeröl abgeschieden oder durch Destillation von aus rohem Benzol dargestelltem Nitrobenzol mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt.

Das Anilin ist eine farblose, aber bald nachdunkelnde, ölartige Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, ein Vol.-Gew. 1,03 hat und bei 182° siedet. In Wasser ist es nur wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Fügt man zu einer wässrigen Anilinlösung eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle Purpurfarbe an, die aber bald in ein schmutziges Violett übergeht. Vermittelst dieser Reaction kann die kleinste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Bei dieser Einwirkung verschiedener Agentien auf Anilin entstehen prachtvoll gefärbte Farbstoffe (Anilinfarben), welche wir später beschreiben werden.

Das Anilin reagirt nicht basisch, neutralisirt aber Säuren und bildet eine Reihe von leicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen, auch fällt es aus mehreren Metallsalzen die Hydroxyde.

Das Anilin kann seiner Zusammensetzung nach als die Amidbase des Radicals: $C_6H_5$, Phenyl betrachtet und als Phenylamin bezeichnet werden. Es vereinigt sich direct wie das Ammoniak nicht blos mit Säuren, sondern auch mit Jodiden der Alkoholradicale. Behandelt man eine solche Verbindung, z. B. das Aethylphenylammoniumjodid mit Aetzkali, so entsteht eine dem Anilin ähnliche Base, das Aethylanilin, Aethylphenylamin: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Auf dieselbe Weise kann das letzte Wasserstoffatom durch ein Alkoholradical ersetzt werden, und die so erhaltene Verbindung vereinigt sich wieder mit dem Jodid eines

Alkoholradicals und erzeugt ein Ammoniumjodid, welches durch feuchtes Silberoxyd zersetzt wird, wodurch eine dem Teträthylammoniumhydroxyd ähnliche, stark ätzende und nicht flüchtige Basis entsteht:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.OH$$

Phenylamin. Anilin. — Aethylphenylamin. Aethylanilin. — Diäthylphenylamin. Diäthylanilin. — Triäthylphenylammoniumhydroxyd.

Der H des $NH_2$ im Anilin lässt sich auch durch Säureradicale ersetzen und man erhält so Verbindungen, die man als **Anilide** bezeichnet. Gerade wie Ammoniumacetat beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt, so zersetzt sich das Anilinacetat unter diesen Umständen in Wasser und Acetanilid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5 . H_3N\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Anilinacetat. — Acetanilid.

Zwischen dem Nitrobenzol und dem Amidobenzol steht eine Reihe von Körpern, die sowohl durch theilweise Reduction des Nitrobenzols, als auch durch Oxydation des Amidobenzols entstehen. Man nennt diese intermediären Verbindungen **Azoderivate** oder **Azoverbindungen**. Es sind, wenn wir vom Nitrobenzol ausgehen:

Nitrobenzol: $C_6H_5.NO_2$

Azoxybenzol: $\left.\begin{matrix}C_6H_5.N\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle O$

Azobenzol: $\begin{matrix}C_6H_5.N\\ \| \\C_6H_5.N\end{matrix}$

Hydrazobenzol: $\begin{matrix}C_6H_5.NH\\ | \\C_6H_5.NH\end{matrix}$

Amidobenzol, Anilin: $C_6H_5.NH_2$.

In den Azoverbindungen sind also zwei Benzolreste durch zwei Stickstoffatome mit einander verkettet.

**Azoxybenzol** entsteht, wenn man Nitrobenzol mit alkoholischem Kali kocht. Es krystallisirt in blassgelben, glänzenden Nadeln.

**Azobenzol** wird durch Destillation des Nitrobenzols mit alkoholischem Kali erhalten. Es bildet grosse gelbrothe Krystallblättchen.

**Hydrazobenzol** entsteht durch Einwirkung von Ammonumsulfid auf Azobenzol. Es krystallisirt in farblosen Tafeln.

## d. Derivate des Benzols, welche aus demselben durch Vertretung von einem oder mehreren Wasserstoffatomen durch Alkoholradicale entstehen.

Werden in dem Benzol eines oder mehrere Atome H durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe, welche mit dem Benzol eine homologe Reihe bilden. Folgende Verbindungen dieser Reihe sind genauer bekannt:

| | | |
|---|---|---|
| Benzol . . . . . . . . . . . . . . . . . | | $C_6H_6$ |
| Toluol oder Methylbenzol . . | $C_6H_5.CH_3$ | $= C_7H_8$ |
| Xylol oder Dimethylbenzol . | $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ | $= C_8H_{10}$ |
| Aethylbenzol . . . . . . . | $C_6H_5.C_2H_5$ | |
| Cumol oder Trimethylbenzol . | $C_6H_3(CH_3)'_3$ | |
| Methyläthylbenzol . . . . | $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$ | $= C_9H_{12}$ |
| Propylbenzol . . . . . . | $C_6H_5.C_3H_7$ | |
| Cymol oder Tetramethylbenzol . | $C_6H_2(CH_3)'_4$ | |
| Methylpropylbenzol . . . . | $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ | $= C_{10}H_{14}$ |
| Amylbenzol . . . . . . . . | $C_6H_5.C_5H_{11}$ | $= C_{11}H_{16}$ |

Die allgemeine Formel dieser Kohlenwasserstoffe ist somit $C_nH_{2n-6}$. In allen diesen Verbindungen sind nun weitere Substitutionen des H möglich, und zwar:

1) in dem vom Benzol übriggebliebenen Rest, in der Hauptkette, ganz wie im Benzol selbst, wodurch Substitutionsderivate entstehen, welche sich denen des Benzols ganz analog verhalten und mit ihnen wirklich homolog sind;

2) in den substituirenden Alkoholradicalen, in den Seitenketten, in Folge wovon Verbindungen erzeugt werden, welche genau das Verhalten der Verbindungen des Methyls und der anderen Alkoholradicale zeigen.

Vom Methylbenzol oder Toluol leiten sich z. B. folgende zwei isomere Reihen ab:

Toluol: $C_6H_5.CH_3$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Monochlortoluol | $C_6H_4Cl.CH_3$ | Benzylchlorid | $C_6H_5.'CH_2Cl$ |
| Cressol . . | $C_6H_4(OH)'.CH_3$ | Benzylalkohol | $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$ |
| Nitrotoluol . | $C_6H_4(NO_2)'.CH_3$ | — | — |
| Amidotoluol . | $C_6H_4(NH_2)'.CH_3$ | Benzylamin . | $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ |

Die Verbindung $C_6H_4Cl.CH'_3$, das Monochlortuol, hat alle charakteristischen Eigenschaften des Monochlorbenzols; das Cl ist des doppelten Austausches wenig fähig, weder mittelst Kaliumhydroxyd noch Silberoxyd wird es durch Hydroxyl ersetzt, auch durch Ammoniak wird ihm nicht die Amidogruppe substituirt. Dagegen hat das Benzylchlorid alle Eigenschaften eines Chlorides aus der Gruppe der Fettkörper. Das Cl ist des doppelten Austausches fähig, es kann leicht durch Hydroxyl ausgetauscht werden, wenn man Kaliumhydroxyd oder Silberoxyd einwirken lässt, es kann ferner leicht in die Amidogruppe umgewandelt werden, wenn das Chlorid der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird. Ferner liefert das durch Substitution eines Hydroxyls für H im Benzolkern entstandene Cresol kein Aldehyd und keine Säure, während man aus dem

durch Substituiren für H im Methyl entstandenen Benzylalkohol durch Oxydation den Benzylaldehyd: $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\right\}$ und die Benzoesäure: $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\right\}O$ erhält.

Di- und Trimethylbenzol, Aethylbenzol u. s. w. geben ähnliche isomere Doppelreihen.

Von den zahlreichen hieher gehörigen Verbindungen sollen hier nur das Toluol und dessen Abkömmlinge abgehandelt werden.

### α) Toluol und Derivate desselben, welche durch Veränderungen in der Hauptkette entstehen.

**Methylbenzol** oder **Toluol**: $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$, findet sich neben dem Benzol in manchen Steinölsorten und unter den Produkten der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und der Steinkohlen. Es ist besonders reichlich in dem über 100° siedenden Theil des rohen Benzols enthalten, aus welchem man es zu gewinnen pflegt.

Das Toluol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei —20° noch nicht erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether.

Synthetisch erhält man es, indem man auf ein Gemisch von Monobrombenzol und Methyljodid Natrium einige Zeit einwirken lässt:

$$\underset{\text{Monobrombenzol.}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Methyljodid.}}{CH_3J} + 2Na = \underset{\text{Toluol.}}{C_6H_5.CH_3} + NaBr + NaJ$$

Diese Reaction eignet sich auch dazu, um aus dem Benzol irgend einen höheren, aromatischen Kohlenwasserstoff darzustellen, man braucht nur statt des Methyljodids Aethyljodid anzuwenden, um Aethylbenzol, oder Propyljodid, um Propylbenzol zu erhalten.

Durch Oxydation geht das Methyl in Carboxyl: CO.OH über. Aber nicht nur, wenn die Seitenkette Methyl $CH_3$, sondern auch, wenn sie ein Derivat des Methyls mit höherem Kohlenstoffgehalt d. h. ein anderes Alkoholradical z. B. Aethyl ist, wird sie in Carboxyl verwandelt. Methylbenzol: $C_6H_5.CH_3$ und Aethylbenzol: $C_6H_5.C_2H_5$ liefern dasselbe Carboxylbenzol; die Benzoësäure: $C_6H_5(CO.OH)'$. Es bildet die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe daher einen sicheren Anhaltspunkt zur Erkennung der Anzahl der durch Kohlenwasserstoffreste vertretenen Atome H im Benzolkerne dar, z. B. $C_8H_{10}$, welches beim Oxydiren $C_6H_5(CO.OH)'$ liefert, kann nur Aethylbenzol sein, dagegen muss es, wenn es $C_6H_4(CO.OH)'_2$ liefert, Dimethylbenzol sein.

**Monochlortoluol**: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\right.$, erhält man leicht bei der Einwirkung von Cl auf Toluol. Es ist eine bei 170° siedende ölige

Flüssigkeit, in der das Cl sich durch Reagentien nicht nachweisen lässt.

**Monohydroxyltoluol** oder **Cresol**: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\(OH)\end{cases}$, ist im schweren Steinkohlentheeröl enthalten und lässt sich daraus wie das Phenol darstellen und von diesem durch fractionirte Destillation trennen. Es siedet bei etwa 200° und verhält sich im übrigen vollständig wie das Phenol.

**Dihydroxyltoluol** oder **Homobrenzcatechin**: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(OH)'_2\end{cases}$, ist wenig gekannt. Von ihm leitet sich das **Methylhomobrenzcatechin** oder **Kreosol**: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}$, ab, welches dem Methyläther des Brenzcatechins, dem Guajacol sehr ähnlich und wie dieses im Buchenholztheerkreosot enthalten ist. Beide sind Oele, die mit den meisten Metalllösungen Niederschläge bilden.

Kreosot. Das ächte oder Buchenholztheerkreosot, welches aus dem Buchenholztheer in ähnlicher Weise wie das Phenol aus dem Steinkohlentheer erhalten werden kann, enthält Kreosol und Guajacol in wechselnden Mengen. Zuweilen enthält es nur Guajacol, zuweilen nur Kreosol, gemengt in beiden Fällen mit einem noch nicht sicher ermittelten Körper. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem, lang haftendem Rauchgeruche und brennendem Geschmack. Es ist giftig, siedet bei 203°, ist in Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Es besitzt wie das Phenol die Eigenschaft, die Fäulniss organischer Körper zu verhindern und wird wie dieses als Conservirungsmittel, sowie in der Medicin als Verbandflüssigkeit für Wunden angewendet. Die conservirende Wirkung von Holzrauch und Holzessig beruht auf dem Gehalte derselben an Kreosot.

**Nitrotoluol**: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\(NO_2)'\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Toluol. Es stellt farblose Krystalle dar, die wie Nitrobenzol bittermandelölähnlich riechen.

**Amidotoluol** oder **Toluidin**: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\(NH_2)'\end{cases}$, entsteht durch Reduction des Nitrotoluols und bildet farblose Krystalle, die bei 40° schmelzen und bei 198° sieden. Es hat einen dem Anilin ähnlichen Charakter und gibt Salze etc. wie dieses.

**Anilinfarben.** Aus dem rohen, toluidinhaltigen Anilin wird gegenwärtig eine Anzahl prachtvoller Farbstoffe im Grossen dargestellt, von denen die wichtigsten hier angeführt werden sollen.

Anilinroth (Fuchsin, Roseïn, Azaleïn, Solferino, Magenta u. s. w.) ist die Verbindung einer Rosanilin genannten und $C_{20}H_{19}N_3$ zusammengesetzten Ammoniakbase mit einer Säure. Sie entsteht dadurch, dass Toluidin sich mit Anilin unter Austritt von

H, welcher oxydirt wird, vereinigt. Der Prozess kann durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$C_6H_5(NH_2)' + 2C_6H_4\begin{cases}CH_3\\(NH_2)'\end{cases} + O_3 = \begin{Bmatrix}(C_6H_4)''\\(C_6H_3.CH_3)''_2\\H_3\end{Bmatrix}N_3 + 3H_2O$$

Anilin. Toluidin.

Man erhitzt das rohe Anilin mit einer syrupdicken Lösung von Arsensäure mehrere Stunden auf 160 bis 180°, bis eine herausgenommene Probe Metallglanz zeigt. Die gebildete schwarzrothe Masse wird hierauf mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Kochsalz versetzt, der abgeschiedene Farbstoff in Alkohol gelöst und durch Abdampfen krystallisirt erhalten. Derselbe erscheint in grünen metallisch glänzenden Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol mit prachtvoll rother Farbe lösen. So dargestellt ist der Farbstoff chlorwasserstoffsaures Rosanilin oder Fuchsin, das essigsaure Salz heisst Roseïn, das salpetersaure Azaleïn u. s. w. Das freie Rosanilin, das aus den Salzen durch Ammoniak abgeschieden wird, ist farblos und krystallisirt. Die Krystalle nehmen an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäureanhydrid eine granatrothe Farbe an und liefern beim Erhitzen wieder Anilin und Toluidin.

Rosanilin und Anilinroth bieten das Rohmaterial zur Darstellung mehrerer anderer Anilinfarben.

Anilinviolett (Neuviolett). Erhitzt man Rosanilin oder ein Rosanilinsalz mit den Jodiden gewisser Alkoholradicale, z. B. mit Aethyljodid auf 100° in verschlossenen Apparaten, so erhält man Triäthylrosanilin: $C_{20}H_{16}(C_2H_5)'_3N_3$, eine Ammoniakbasen, deren Salze goldgelbe glänzende Massen liefern, die sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe auflösen.

Anilinblau. Erhitzt man Rosanilin mit Anilin, so entsteht Triphenylrosanilin: $C_{20}H_{16}(C_6H_5)'_3N_3$, eine neue Base, deren chlorwasserstoffsaures Salz ein bläulich braunes Pulver bildet, welches sich in Alkohol mit tief blauer Farbe löst.

Anilingrün (Jodgrün): $C_{25}H_{33}N_3OJ_2$, entsteht als Nebenprodukt bei der Fabrikation der durch Methylirung und Aethylirung aus dem Rosanilin erzeugten Farbstoffe.

Anilingelb, Crysanilin: $C_{20}H_{17}N_3$, ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches, gelbbraunes Pulver, bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des chlorwasserstoffsauren Rosanilins.

Anilinpurpur oder Mauve (Altes Violett) ist ein Salz einer Ammoniakbase, welche Mauveïn genannt wird und die Formel $C_{27}H_{24}N_4$ hat. Es bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumdichromat auf Anilin. Aus dem erhaltenen schwarzen Niederschlag wird der Farbstoff mit Alkohol ausgezogen.

Ausser diesen Farben ist das Anilinbraun und das Anilinschwarz zu nennen, von denen das erstere durch Erhitzen von

Anilinviolett mit trockenem chlorwasserstoffsauren Anilin, das letztere dadurch erhalten wird, dass man die Lösung von Anilin in Chlorwasserstoffsäure mit Kaliumchlorat und Kupferchlorid versetzt und den entstandenen grünen Niederschlag an der Luft sich höher oxydiren lässt.

### β) Derivate des Toluols, welche durch Veränderungen in der Seitenkette entstehen.

**Benzylchlorid:** $C_7H_7Cl = C_6H_5.CH_2Cl$. Wenn man Cl in der Siedhitze auf Toluol einwirken lässt, so tritt dasselbe an die Stelle des H im Methyl und es entsteht das Chlorid des Radicals $C_6H_5.CH_2$, welches Benzyl genannt wird. Das Benzylchlorid bildet eine bei 175⁰ siedende Flüssigkeit, aus welcher man leicht durch doppelten Austausch andere Benzylverbindungen darstellen kann.

**Benzylalkohol:** $C_7H_8O = \left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$, entsteht, wenn man Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali behandelt:

$$\underset{\text{Benzylchlorid.}}{C_6H_5.CH_2Cl} + KOH = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5.CH_2(OH)'} + KCl$$

Der Benzylalkohol ist eine ölige, farblose, bei 206⁰ siedende Flüssigkeit von schwachem angenehmen Geruch. Er verhält sich genau wie ein Alkohol der Fettkörper; unter oxydirender Einwirkung entsteht aus ihm ein Aldehyd und eine Säure.

**Benzaldehyd** (Bittermandelöl): $C_7H_6O = \left.\begin{matrix}H\\C_6H_5.CO\end{matrix}\right\}$ oder $C_6H_5.COH$, entsteht aus dem Benzylalkohol durch Oxydation mit Salpetersäure. Am besten erhält man den Benzaldehyd durch Destillation der vom fetten Oele befreiten bittern Mandeln mit Wasser, wobei er durch Zersetzung des Amygdalins entsteht (vgl. S. 557). Das mit den Wasserdämpfen übergehende Bittermandelöl ist stets blausäurehaltig und deshalb giftig. Um das käufliche rohe Bittermandelöl von Blausäure zu befreien, schüttelt man es mit einer Lösung von Ferrochlorid und Calciumhydroxyd und rectificirt hierauf. Das so gereinigte Bittermandelöl ist eine nicht giftige, farblose, gewöhnlich aber bald nachdunkelnde und dann blassgelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die bei 180⁰ siedet. Es riecht angenehm aromatisch, löst sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether. Der Luft ausgesetzt oder mit oxydirenden Körpern behandelt geht es in Benzoesäure über.

**Benzoesäure:** $C_7H_6O_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_6H_5.CO\end{matrix}\right\}O$, oder $C_6H_5.CO(OH)'$ findet sich fertig gebildet im Benzoeharz und einigen anderen Harzen. Sie entsteht bei der Oxydation von Benzylalkohol, Bittermandelöl und aller der vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche nur ein Alkoholradical enthalten.

Man stellt die Benzoesäure aus Benzoeharz oder aus dem Harn der Pflanzenfresser dar. Aus Benzoeharz erhält man die Säure mittelst eines Sublimationsprozesses bei vorsichtigem Erhitzen oder besser durch Auskochen mit Kalkmilch, Filtriren, Concentriren der Lösung des entstandenen Calciumbenzoats und Zerlegen desselben mit Salzsäure. Um die Säure aus dem Harn der Pflanzenfresser, der Hippursäure enthält, darzustellen, hat man denselben mit Salzsäure zu kochen und erkalten zu lassen, wobei die Benzoesäure auskrystallisirt:

$$\underset{\text{Hippursäure.}}{CH_2\begin{cases}CO.OH\\NH(CO.C_6H_5)'\end{cases}} + H_2O = \underset{\text{Glycolaminsäure.}}{CH_2\begin{cases}CO.OH\\NH_2\end{cases}} + \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_6H_5.CO(OH)'}$$

Die Benzoesäure ist eine feste, weisse, in Blättern oder Nadeln krystallisirende Substanz von schwachem, vanilleartigen Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Die beim Erhitzen sich bildenden Dämpfe reizen stark zum Husten. Die Benzoesäure wird in der Medicin verwendet und dient in der Seidenfärberei als Beizmittel.

Die benzoesauren Salze oder Benzoate sind meist in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut. Ferrichlorid erzeugt in ihren Lösungen einen röthlichen Niederschlag von Ferribenzoat.

Die Benzoesäure ist sehr geneigt Substitutionsprodukte hervorzubringen. Trägt man Benzoesäure unter gelindem Erwärmen in starke Salpetersäure, so wird sie in Nitrobenzoesäure: $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\NO_2\end{cases}$ verwandelt, welche durch Reductionsmittel in Amidobenzoesäure: $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\NH_2\end{cases}$, übergeführt wird, ein Körper, in welchem, wie in der Benzoesäure, H durch Metalle vertreten werden kann, der aber auch wie Amidotoluol sich mit Säuren verbindet. Leitet man in der Lösung der Amidobenzoesäure Salpetrigsäureanhydrid, so geht sie in Hydroxylbenzoesäure: $C_6H_4\begin{cases}1 CO.OH\\3 OH\end{cases}$, einen festen, bei 200° schmelzbaren, in stärkerer Hitze sublimirbaren Körper über. Von dem zuletzt genannten Körper kennt man noch zwei isomere Verbindungen, die Parahydroxylbenzoesäure: $C_6H_4\begin{cases}1 CO.OH\\4 OH\end{cases}$ und die Salicylsäure: $C_6H_4\begin{cases}1 CO.OH\\2 OH\end{cases}$. Nur die letztere Verbindung soll hier näher beschrieben werden.

**Salicylsäure** oder **1.2 Hydroxylbenzoesäure:** $C_7H_6O_3$ = $\begin{matrix}H\\C_6H_4(OH)'.CO\end{matrix}\Big\}O$ oder $C_6H_4\begin{cases}1 CO.OH\\2 OH\end{cases}$, ist neben ihrem Aldehyd in den Blüthen von Spiraea ulmaria enthalten und kommt auch im rohen Nelkenöl vor. Diese Säure steht in einem eigenthümlichen Zusammenhang mit dem Salicin. Versetzt man nämlich eine wässrige Salicinlösung mit etwas Emulsin, oder Mandelmilch, welche dieses

Ferment enthält, so zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Saligenin: $C_7H_8O_2$, und Traubenzucker (S. 556). Das Saligenin ist als Hydroxylbenzylalkohol: $C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\OH\end{cases}$, zu betrachten, dessen eigenthümliche Säure die Salicylsäure ist. Unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln (Chromsäure) geht es in **Salicylaldehyd**: $C_6H_4\begin{cases}COH\\OH\end{cases}$ über. Derselbe bildet eine farblose, nach Bittermandelöl riechende, bei 196° siedende Flüssigkeit, welche durch verdünnte Salpetersäure in Salicylsäure übergeführt werden kann. Auf synthetischem Wege erhält man die Salicylsäure, indem man Natrium in Phenol einträgt und Kohlensäureanhydrid einleitet:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}CO.ONa\\OH\end{cases}.$$

Die Salicylsäure krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid und Phenol:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases} + CaO = CaCO_3 + C_6H_5.OH$$

Das ätherische Oel von Gaultheria procumbens besteht au dem Metyläther dieser Säure: $C_6H_4\begin{cases}CO.OCH_3\\OH\end{cases}$.

**Gallussäure**: $C_7H_6O_5 = \left.\begin{matrix}H\\C_6H_2(OH)'_3.CO\end{matrix}\right\}O$ oder $C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\(OH)'_3\end{cases}$. Die Bildung dieser Säure aus Tannin wurde oben (S. 556) schon erwähnt. Sie bildet sich ferner, wenn man Dijodsalicylsäure, welche beim Kochen von Salicylsäure mit alkoholischer Jodlösung entsteht, mit concentrirter Kaliumlauge kocht:

$$C_6H_2J_2\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases} + 2KOH = 2KJ + C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\(OH)'_3\end{cases}$$

Dieselbe ist demnach Salicylsäure, in welcher 2 At. H durch Hydroxyl ersetzt sind.

Die Gallussäure bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser schwierig, in Alkohol leicht löslich sind. Sie färbt Ferrisalze dunkelblau und fällt Leim nicht. (Unterschied von Tannin). Beim Erhitzen zerfällt sie in Trihydroxylbenzol (Pyrogallussäure) und Kohlensäureanhydrid (S. 616). Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reducirt, weshalb sie in der Photographie Anwendung findet.

Zu den Derivaten des Benzols sind weiterhin noch der Indigo und dessen Abkömmlinge zu zählen.

**Indigo.** Der unter dem Namen Indigo in den Handel kommende wichtige Farbstoff wird aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Indigoferaarten, gewonnen. Dieselben werden mit Wasser übergossen einige Zeit stehen gelassen; es tritt Gährung

ein, und man erhält eine gelbe Lösung, aus der sich bei Luftzutritt Indigo niederschlägt. Der färbende Bestandtheil des Indigos ist das

**Indigblau** oder **Indigotin**: $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Man erhält diese Verbindung durch vorsichtige Sublimation des käuflichen Indigos oder durch Oxydation des Indigweisses (s. unten). Das durch Sublimation erhaltene Indigblau bildet kleine kupferglänzende Krystallblättchen, das auf nassem Wege erhaltene ein dunkel blaues, amorphes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. In Gegenwart reducirender Substanzen löst sich Indigo sowie Indigblau in alkalischen Flüssigkeiten auf; diese Lösung ist farblos und enthält

**Indigweiss**: $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Um die Verbindung darzustellen bringt man 1 Th. feingepulverten Indigo mit 2 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Aetzkalk und 500 Th. lauwarmem Wasser zusammen, lässt das Ganze in einer verschlossenen Flasche 3—4 Tage stehen und sondert die klare Flüssigkeit ab. Auf Zusatz von Salzsäure fällt das Indigweiss als flockiger Niederschlag, der bei Luftabschluss in einem indifferenten Gase getrocknet wird. Wie Eisenvitriol und Aetzkalk wirkt eine Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Natriumlauge.

Das Indigweiss ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Werden seine Lösungen der Luft ausgesetzt, so geht es durch Oxydation in Indigblau über:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + O = H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Dieser Uebergang des Indigweiss in Indigblau wird zum Färben der Zeuge benutzt. Dieselben werden in eine Lösung von durch Eisenvitriol und Kalk reducirtem Indigo (I n d i g k ü p e) getaucht und dann an die Luft gehängt, wobei das Indigweiss allmählig in Indigblau übergeht, welches in dieser Art ausgeschieden der Faser ohne Anwendung eines Beizmittels sehr fest anhaftet.

**Indigosulfosäuren.** Indigo oder Indigblau löst sich in concentrirter, namentlich rauchender Schwefelsäure mit schön blauer Farbe auf und bildet zwei eigenthümliche Säuren, nämlich die I n d i g o m o n o s u l f o s ä u r e oder S u l f o p u r p u r s ä u r e (Phönicinschwefelsäure): $C_{16}H_9N_2O_2.SO_3H$ und die I n d i g o d i s u l f o s ä u r e (Indigoschwefelsäure): $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)'_2$.

Erwärmt man Indigo mit etwa 5 Th. Schwefelsäure längere Zeit auf 50°, so löst sich dieses darin zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser I n d i g o m o n o s u l f o s ä u r e als blauer Körper gefällt wird, welcher unlöslich in säurehaltigem Wasser, dagegen löslich in reinem Wasser ist und mit den Alkalien rothe Verbindungen liefert. Wendet man bei ähnlicher Behandlung mehr Schwefelsäure (etwa 15 Th.) oder rauchende Schwefelsäure (etwa 8 Th.) an, so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser nur eine geringe Menge Indigomonosulfosäure, dagegen eine dunkelblaue Lösung, in welcher neben Schwefelsäure die

Indigdisulfosäure enthalten ist. Beim Sättigen des Gemenges mit Kaliumcarbonat schlägt sich indigodisulfosaures Kalium nieder, welches von der Kaliumsulfat enthaltenden Flüssigkeit nicht aufgenommen wird, wohl aber in reinem Wasser sich mit blauer Farbe löst. Man verwendet die Säure als Indigcomposition, ebenso das Kaliumsalz als Indigcarmin zum Blaufärben der Wolle und Seide u. s. w., letzteres auch zum Blauen der Wäsche (Neublau, Waschblau).

**Isatin**: $C_{16}H_{10}N_2O_4$, ist ein Oxydationsprodukt des Indigblaus und entsteht daraus durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure. Es krystallisirt in grossen gelben Nadeln. Aus Isatin lassen sich verschiedene Umsetzungsprodukte erhalten, welche in naher Beziehung zu den aromatischen Verbindungen stehen. Mit Aetzkali destillirt, geht es in Anilin über:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + 4KOH = 2C_6H_5(NH_2)' + 4K_2CO_3 + 4H$$

Durch Einwirkung von Reductionsmittel auf Isatin können vier verschiedene Reductionskörper: Isatid, Dioxindol, Oxindol und Indol erhalten werden.

**Indol**: $C_{16}H_{14}N_2$. Wird Indigblau mit Zinn und Salzsäure behandelt, so wird es ebenfalls zu Indigweiss reducirt, welches dann durch weitere Reduction in eine gelbe Verbindung übergeht, welche mit Zinkstaub und Wasser erhitzt, sich in Indol verwandelt. In neuerer Zeit ist es gelungen, das Indol aus dem Eiweiss darzustellen. Das Indol ist ein krystallinischer, unangenehm riechender Körper, der bei hoher Temperatur unzersetzt sublimirt.

Diese Verbindung kann als die Muttersubstanz des Indigblaus und seiner Abkömmlinge betrachtet werden. Wie die Bildung von Anilin zeigt, enthalten dieselben die Kohlenstoffgruppe des Benzols und die folgenden Formeln ergeben die Ableitung derselben aus dem Indol:

$$C_{16}H_{14}N_2 = \text{Indol}$$
$$C_{16}H_{12}N_2(OH)'_2 = \text{Oxindol}$$
$$C_{16}H_{10}N_2(OH)'_4 = \text{Dioxindol}$$
$$C_{16}H_8N_2O_2(OH)'_2 = \text{Isatin}$$
$$C_{16}H_{10}N_2O_2 = \text{Indigblau}$$
$$C_{16}H_{12}N_2O_2 = \text{Indigweiss.}$$

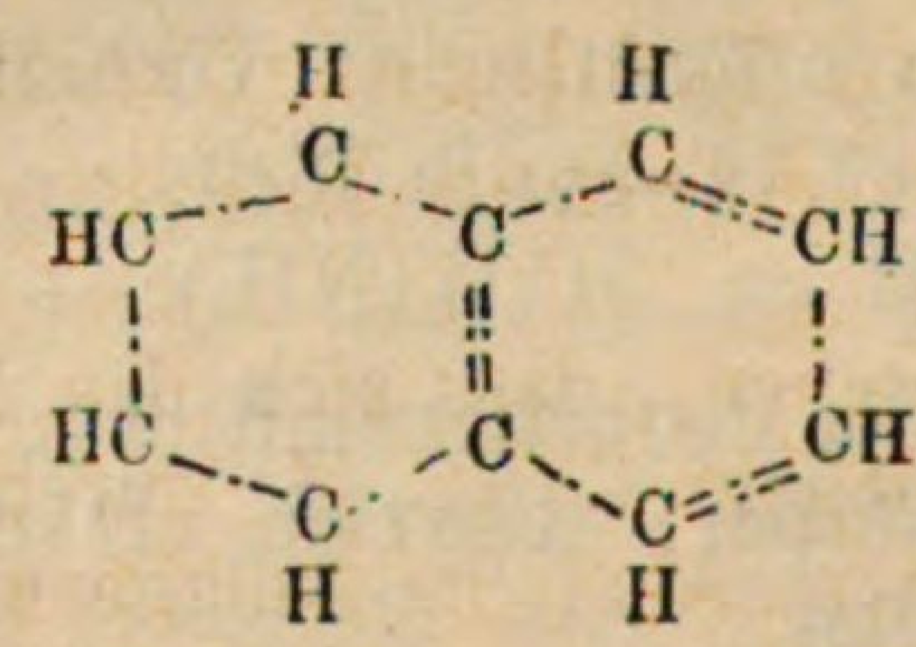
## B. Verbindungen mit zehnatomigen Kohlenstoffradicalen.

**Naphtalin**: $C_{10}H_8$, entsteht bei der trockenen Destillation organischer Körper und der Steinkohlen. Es findet sich in reichlicher Menge im schweren Steinkohlentheeröl und kann daraus durch fractionirte Destillation erhalten werden.

Das Naphtalin bildet grosse weisse Krystallblätter von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Es schmilzt bei

79° und siedet bei 218°, sublimirt aber schon bei viel niedrigerer Temperatur. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht.

Unter der Einwirkung der verschiedenen chemischen Agentien liefert das Naphtalin eine grosse Menge von Derivaten, von denen viele den Benzolderivaten analog, ja Benzolderivate selbst sind. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Kohlenstoffatome im Naphtalin auf ähnliche Weise verbunden sind wie im Benzol. Nach gewissen Reactionen ist es als Benzol zu betrachten, in welchem 2 At. H durch die zweiwerthige Gruppe $C_4H_4$ (Diacetylen) ersetzt sind, wie dies nachstehende Darstellung versinnlicht:




Ein Blick auf die vorstehende aufgelöste Formel des Naphtalins zeigt, dass der zweiwerthige Kohlenwasserstoff $C_4H_4$ nichts anderes wie ein Stück Benzolring ist, da ja die abwechselnde einfache und doppelte Bindung bei ihm wiederkehrt und es an den anderen Benzolring sich so anschliesst, dass ein neuer Benzolring entsteht. Das Naphtalin besteht demnach aus zwei Benzolgruppen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich haben, und kann also durch die Formel $C_2\begin{cases}C_4H_4\\C_4H_4\end{cases}$ ausgedrückt werden. Da nun in jedem dieser Kohlenstoffreste der H durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt werden kann, so sieht man sofort ein, dass das Naphtalin eine Unzahl von Substitutionsprodukten liefern kann und dass die Zahl der Isomeren noch grösser sein muss, als bei den Benzolderivaten. Wir werden jedoch von denselben nur wenige wichtige Verbindungen erwähnen.

Bei Einwirkung von Cl auf Naphtalin kann der H allmählig Atom für Atom durch Cl ersetzt werden, so dass als Endprodukt der Körper $C_{10}Cl_8$ entsteht. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Naphtalin entstehen Nitroderivate. Wenn man das **Mononitronaphtalin**: $C_{10}H_7(NO_2)'$, mit reducirenden Körpern behandelt, so erhält man das dem Anilin analoge **Amidonaphtalin** oder **Naphtylamin**: $C_{10}H_7(NH_2)'$. Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln und riecht eigenthümlich unangenehm. Mit Oxydationsmitteln behandelt, gibt es ähnlich dem Anilin rothe, violette, blaue und gelbe Farbstoffe, die unter den Namen Naphtalinroth (Magdalaroth), Naphtylcarmin, Naphtylblau, Naphtalingelb, Martiusgelb u. s. w. in den Handel kommen.

Bei längere Zeit fortgesetztem Kochen des Naphtalins mit Salpetersäure spaltet sich das Naphtalinmolecül in zwei Gruppen, in Folge wovon Phtalsäure und Oxalsäure entstehen:

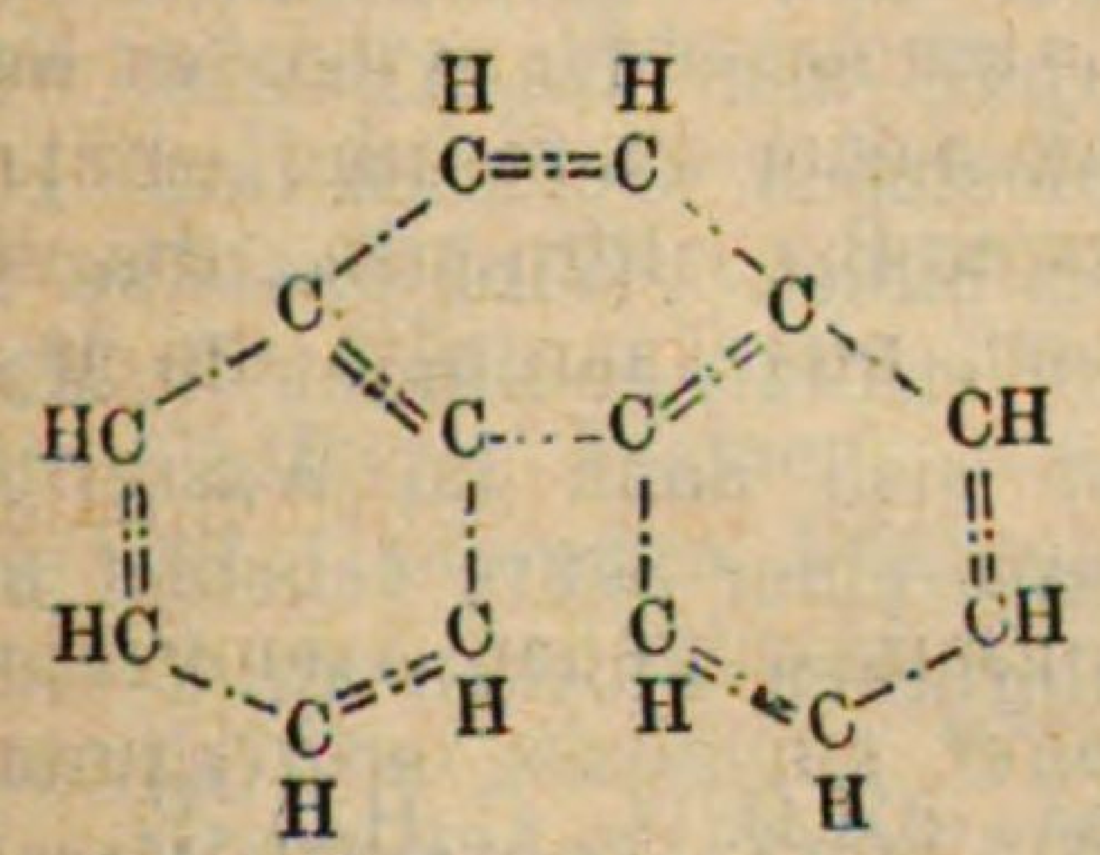
$$C_{10}H_8 + 8O = H_2C_2O_4 + C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}.$$

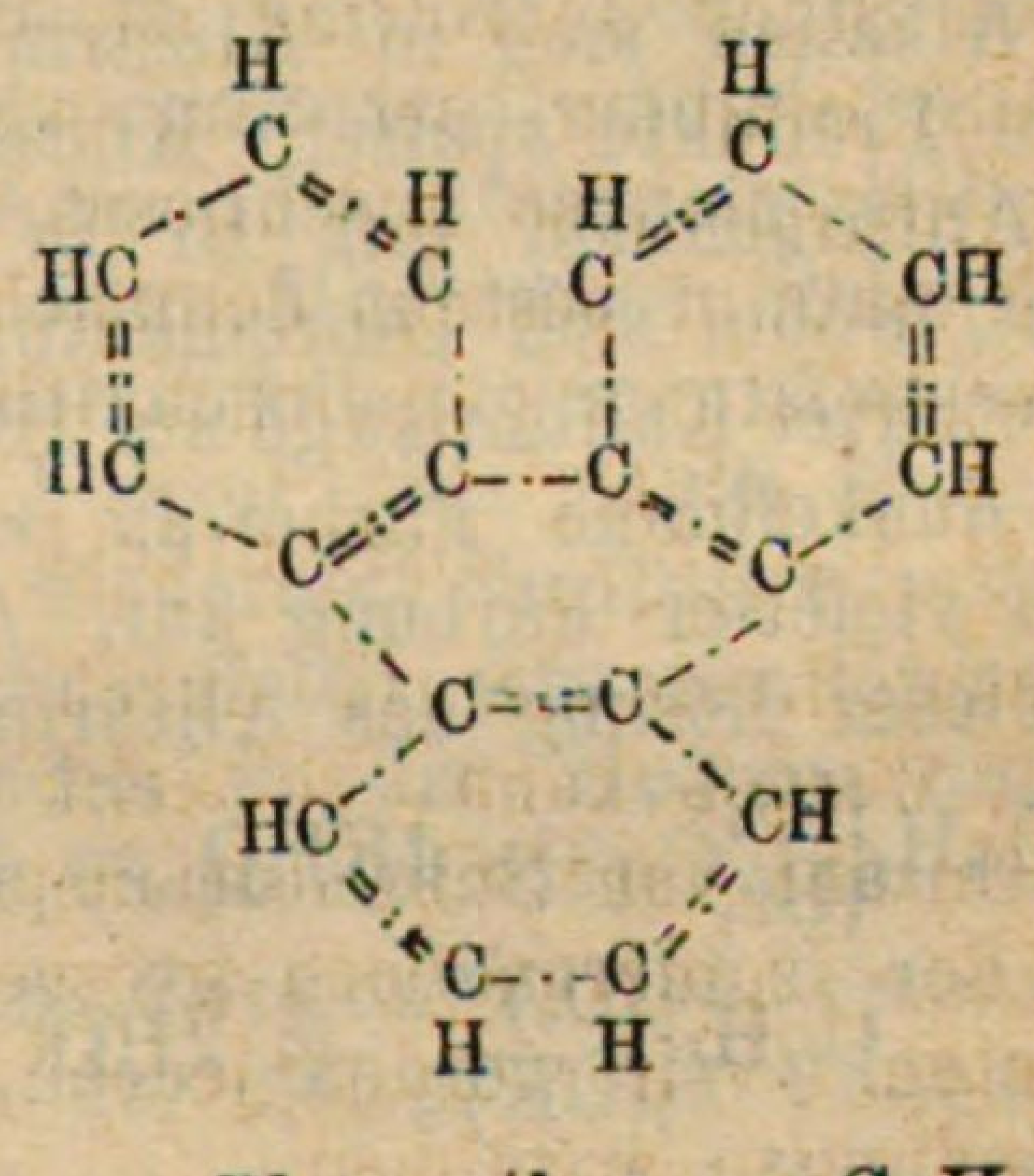
Wird Phtalsäure mit Kalk destillirt, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäureanhydrid, welchen Vorgang man mitunter benutzt, um sich Benzol für die Anilinerzeugung zu verschaffen.

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + CaO = 2CaCO_3 + C_6H_6.$$

## C. Verbindungen von Kohlenstoffradicalen mit mehr als zehn Atomen Kohlenstoff.

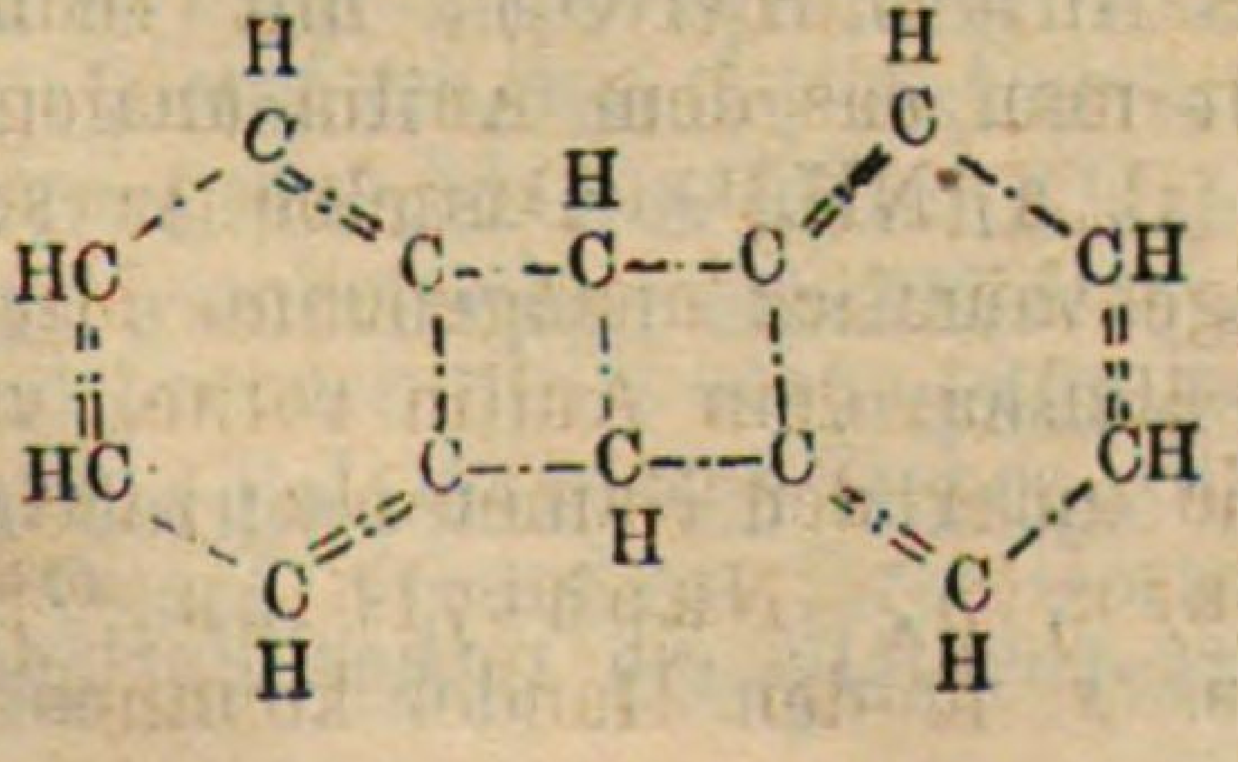
Wir haben oben gesehen, dass sich das Naphtalin betrachten lässt als Benzol, in welchem 2 At. H durch die Gruppe $C_4H_4$, ersetzt sind. Durch weitere ähnliche Anlagerungen an den Benzolkern entstehen Verbindungen, in welchen an die Stelle von 4 und 6 At. H zweimal resp. dreimal die Gruppe $C_4H_4$ getreten ist, wie dies die folgenden Formeln ausdrücken.





Diese Kohlenwasserstoffe heissen **Phenanthren**: $C_{14}H_{10}$ und **Chrysen**: $C_{18}H_{12}$.

Isomer mit dem Phenanthren ist das **Anthracen**: $C_{14}H_{10}$, welches wahrscheinlich folgende Constitution besitzt:



Das **Anthracen**: $C_{14}H_{10}$ ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheers und geht bei der Destillation desselben lange nach dem Naphtalin, gemengt mit schwer flüchtigen Oelen über, von welchen es durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Künstlich erhält man es neben dem Kohlenwasserstoff: $C_{14}H_{14}$, (Benzyl), wenn man Benzylchlorid mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 190° erhitzt:

$$4C_7H_7Cl + 2H_2O = 4HCl + 2H_2O + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}.$$

Das Anthracen bildet weisse seideglänzende Krystallschuppen, schmilzt bei 213° und siedet über 300°. In Alkohol ist es schwer löslich, in Aether und Benzol löst es sich leicht. Es wird von Cl und Br unter Bildung von Substitutionsprodukten angegriffen. Durch Einwirkung der Salpetersäure entstehen daraus Nitroderivate und beim Kochen mit Salpetersäure geht es in **Oxyanthracen** oder **Anthrachinon**: $C_{14}H_8(O_2)''$, über.

**Alizarin**: $C_{14}H_8O_4$ oder $C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\(OH)'_2\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung ist das wirksame, färbende Princip der Krappwurzel. Die frische Krappwurzel enthält kein Alizarin, wohl aber ein Glucosid, Rubierythrinsäure genannt, welches durch ein im Krapp enthaltenes Ferment, ebenso aber auch durch Kochen mit Säuren oder Alkalien sich in Alizarin, Zucker und wahrscheinlich noch andere Produkte spaltet. Künstlich erhält man das Alizarin, wenn man Anthrachinon mit Br in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, wobei sich Dibromanthrachinon bildet. Wird dasselbe mit concentrirter Kaliumlauge auf 180—260° erhitzt, so nimmt die Masse eine dunkelblaue Farbe an und löst sich dann im Wasser mit schön violetter Färbung auf. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich aus dieser Lösung das Alizarin in gelbrothen Flocken ab:

$$C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\Br_2\end{matrix}\right. + 4KHO = 2KBr + 2H_2O + C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\(OK)_2\end{matrix}\right.$$

$$C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\(OK)'_2\end{matrix}\right. + 2HCl = 2KCl + C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\(OH)'_2\end{matrix}\right..$$

Das Alizarin krystallisirt in langen rothgelben Nadeln, welche in kaltem Wasser kaum, wohl aber in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. In Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich und Alaunlösung erzeugt in den alkalischen Auflösungen einen schönen rothen Niederschlag (Krapplack). Mit Alaun gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tief roth, mit Oel und Alaun gebeizte türkisch-roth, mit Ferrisalzen gebeizte violett gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Färbung ohne Veränderung auf. Heisse verdünnte Salpetersäure oxydirt das Alizarin zu Oxalsäure und Phtalsäure.

Neben Alizarin enthält die Krappwurzel noch Purpurin: $C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\(OH)'_3\end{matrix}\right.$, welches ebenfalls ein rother Farbstoff ist.

Beide Verbindungen sind Hydroxylderivate des Anthrachinons. Mit Zinkstaub erhitzt werden beide zu Anthracen reducirt.

Das im Handel vorkommende Garancine ist Krapp, welcher mittelst Schwefelsäure verkohlt wurde. Ein Theil Garancine ersetzt 3—4 Theile Krapp.

## § 73. Gruppe der ätherischen Oele, Campherarten und Harze.

### A. Aetherische Oele.

Die ätherischen oder flüchtigen Oele kommen fast ausschliesslich im Pflanzenreiche vor. Sie finden sich meistens in den Samen, Blüthen, Stengeln und Blättern, seltener in den Wurzeln der Pflanzen und zwar stets nur in sehr geringer Menge. Einige derselben sind auch künstlich darstellbar.

Man gewinnt die ätherischen Oele in der Regel dadurch, dass man die ölreichen Pflanzentheile mit Wasser in Destillirblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation unterwirft. Obgleich der Siedepunkt der ätherischen Oele ohne Ausnahme über 100° liegt, gehen sie doch mit den Wasserdämpfen über und condensiren sich in dem Kühlapparat zur milchigen Flüssigkeit. Das so erhaltene Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, wovon die untere aus ölhaltigem Wasser, die obere dagegen aus dem ätherischen Oele besteht. Sind die Pflanzentheile arm an ätherischen Oelen, so erhält man nur ölhaltiges Wasser, das man hierauf über neuen Mengen der die Oele liefernden Pflanzentheile wiederholt destilliren muss, um endlich eine deutliche Abscheidung zu erzielen, was man Cohobiren nennt. Die ölhaltigen Wässer finden in der Medicin unter der Bezeichnung destillirte Wasser (Aquae destillatae) Anwendung.

Einige ätherische Oele (Citronen-, Bergamott- und Pomeranzenöl) werden durch blosses Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen.

Die ätherischen Oele sind flüssige, flüchtige Körper, welche einen durchdringenden, lange haftenden, mehr oder weniger angenehmen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzen. Sie sind in Wasser nicht oder nur sehr wenig löslich, ertheilen demselben aber ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack: in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe. Papier und Zeuge machen sie vorübergehend durchscheinend. Sie sind brennbar und brennen meist schon ohne Docht, mit leuchtender, russender Flamme. Bei längerem Stehen an der Luft nehmen die ätherischen Oele O auf, verändern ihren Geruch und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen) oder sich in

krystallisirbare Säuren verwandeln. Frisch und bei Abhaltung der Luft (in einem Strom von Kohlensäureanhydrid) destillirte, sowie alte verharzte Oele riechen entweder gar nicht oder ganz anders als gewöhnlich. Hieraus folgt, dass der Geruch der ätherischen Oele in einem Oxydationsprozess begründet ist.

Aus einigen ätherischen Oelen scheidet sich bei niedriger Temperatur ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt denselben im Allgemeinen Stearopten, den flüssig gebliebenen Theil Eläopten.

Wegen ihres hohen Preises sind die ätherischen Oele häufig Verfälschungen ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten Oelen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Oelen (z. B. Terpentinöl). Man erkennt erstere an dem bleibenden Fettfleck, den sie auf Papier hervorbringen, Alkohol durch Fuchsin, das in ätherischen Oelen unlöslich, in Alkohol aber mit prachtvoll rother Farbe löslich ist, die wohlfeileren ätherischen Oele am Geruch oder besser an der trüben Flüssigkeit beim Schütteln des ätherischen Oeles mit gleichen Theilen 80proc. Alkohols.

Die Mehrzahl der ätherischen Oele sind keine reinen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge solcher und zwar meistens Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen (Säuren, Aldehyde, Alkohole oder Campherarten). Eine Anzahl der hieher gehörigen Körper, wie das Bittermandelöl, Knoblauchöl u. a. haben wir bereits im Zusammenhange mit den Verbindungen besprochen, zu welchen sie in nahen Beziehungen stehen, wir werden daher nur noch die in den verschiedenen ätherischen Oelen vorkommenden Kohlenwasserstoffe, Terpene genannt, abhandeln.

**Terpene.** Die Terpene haben alle die gemeinsame Formel: $C_{10}H_{16}$ und sind entweder isomer oder polymer. Sie zeigen in ihren chemischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung, unterscheiden sich aber von einander in ihren physikalischen Eigenschaften, wie im Siedepunkt, im Volumgewichte und in der Wirkung auf das polarisirte Licht; auch im Geruch zeigen sie grosse Unterschiede.

**Terpentinöl:** $C_{10}H_{16}$, findet sich im Terpentin (s. d. bei den Harzen) vor. Es wird durch Destillation des Terpentins mit Wasser und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergehenden Oels über Kalk und Calciumchlorid gewonnen. Das Terpentinöl ist eine farblose, dünnflüssige, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche ein Vol.-Gew. von 0,86 zeigt und bei 160° siedet. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässrigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Es löst viele in Wasser oder Alkohol unlösliche oder schwer lösliche Stoffe, wie S, P, Fette, Harze auf. Es brennt mit stark russender Flamme, wird aber 1 Th. Terpentinöl

mit 4 Th. Alkohol gemengt, so brennt dieses Gemenge, Camphin genannt, mit stark leuchtender, nicht russender Flamme. Das Terpentinöl absorbirt in Berührung mit Luft O, der die Eigenschaften des Ozons annimmt und dann mit dem Oel in Verbindung tritt, indem sich harzige Produkte bilden; nebenbei entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäureanhydrid. Von Salpetersäure wird es heftig angegriffen; wird es in rauchende Salpetersäure gegossen, so tritt Entzündung ein; kocht man es längere Zeit mit mässig concentrirter Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Oxydationsprodukte, worunter fette Säuren, Camphresinsäure: $C_{10}H_{14}O_7$, und die in die Gruppe der aromatischen Verbindungen gehörige Terephtalsäure: $C_8H_6O_4$.

Das Terpentinöl dient als Lösungsmittel für Harze, zur Bereitung von Lacken und Firnissen, als Verdünnungsmittel für Oelfarben und Firnisse, und zum Ausbringen von Fett- und Harzflecken aus Kleidern.*)

Das Terpentinöl des Handels ist ein Gemisch verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe. Genau untersucht sind das französische Terpentinöl, welches aus der pinus maritima in der Gegend von Bordeaux, und das englische Terpentinöl, welches aus der pinus australis im Süden Amerikas erhalten wird. Ersteres enthält Terebenten, welches die Polarisationsebene nach links dreht, letzteres Austraterebenten, welches rechtsdrehend ist. Ein anderer Unterschied, als der ihres Drehvermögens, besteht zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen nicht. Erhitzt man dieselben mit Schwefelsäure, so verwandeln sie sich in isomere Modificationen, welche theils optisch wirksam, theils optisch unwirksam sind; nebenbei entstehen durch Zusammenlagerung mehrerer Molecüle polymere Kohlenwasserstoffe. Die vorerwähnten Kohlenwasserstoffe sind vierwerthig und können sich mit zwei einwerthigen Atomen oder Radicalen zu ungesättigten, mit vier zu gesättigten Verbindungen vereinigen. So vereinigen sie sich mit 1 oder 2 Molecülen Chlorwasserstoff zu theils festen, theils flüssigen Verbindungen, die sich in ihrem optischen Verhalten gerade so verschieden zeigen, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Das krystallisirte Terpentinmonohydrochlorid (chlorwasserstoffsaures Terpentinöl): $C_{10}H_{16} . HCl$, welches man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffsäuregas in frisch destillirtes Terpentinöl erhält, bildet glänzende Nadeln von campherartigem Geruch, weshalb man es auch wohl künstlichen Campher nennt. Auch mit Wasser gehen sie Verbindungen ein, namentlich in Gegenwart von Säuren. Lässt man z. B. eine Mischung von 8 Th. Terpentinöl, 2 Th. Salpetersäure und 1 Th. Alkohol in flachen Gefässen an der Luft stehen, so scheidet sich ein krystallisirtes Hydrat: $C_{10}H_{16} . 2H_2O + aq. = C_{10}H_{16}\left\{\begin{matrix}H_2\\(OH)'_2\end{matrix}\right. + aq.$, ab, das Terpin, Terpentincampher oder Terpentinölhydrat genannt wird. Dasselbe bildet grosse, farblose, durchsichtige Krystalle, die sich in kochendem Wasser lösen und sich beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers in eine weisse krystallinische Masse verwandeln. Ueberlässt man das vorher erwähnte Gemisch in einem hermetisch verschlossenen Gefäss während mehrerer Wochen sich selbst und schüttelt die Masse während der ganzen Zeit, so bildet sich flüssiges Terpentinmonohydrat; $C_{10}H_{16} . H_2O = C_{10}H_{16}\left\{\begin{matrix}H\\OH.\end{matrix}\right.$

*) Altes Terpentinöl, welches nicht in vollgefüllten Gläsern aufbewahrt wurde, eignet sich nicht zum Fleckenausmachen, da es auf den Zeugen Harzflecke zurücklässt.

Zu den Terpenen gehören noch folgende ätherische Oele Citronenöl, Bergamottöl, Pomeranzenöl (Orangenöl) Lavendelöl, Rosmarinöl, Wachholderöl, Templinöl (dem Terpentinöl sehr ähnlich).

Terpene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Oelen des Zimmts, Anis, Kümmels, Fenchels, der Cubeben, Baldrianwurzel, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

## B. Campherarten.

**Campher**: $C_{10}H_{16}O$. Der gewöhnliche Campher, den man auch Japancampher nennt, findet sich im Holze von Laurus camphora, einem in China und Japan wachsenden Baume. Das Holz wird mit Wasser destillirt und der rohe Campher durch Sublimation gereinigt. Der Campher bildet eine weisse, durchscheinende, krystallinische, ziemlich weiche und zähe Masse, welche einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt, bei 175° schmilzt und bei 205° siedet. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung und löst sich leicht in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Wegen seiner Zähigkeit lässt er sich nur schwierig pulvern, ausser unter Zusatz von Alkohol. Der Campher brennt mit russender Flamme. Wird derselbe mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali erhitzt, so zerfällt er in Camphinsäure: $C_{10}H_{16}O_2$ und den unten beschriebenen Borneocampher: $C_{10}H_{18}O$:

$$2C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + C_{10}H_{18}O.$$

Erhitzt man Campher mit Natronkalk, so wird er unter Aufnahme von Wasser in Campholsäure: $C_{10}H_{18}O_2$, verwandelt. Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so liefert er Camphersäure: $C_{10}H_{16}O_4$, und bei anhaltendem Kochen damit Camphresinsäure: $C_{10}H_{14}O_7$.

Man gebraucht den Campher in der Medicin, ferner als Mittel, um Motten, Milben u. dgl. aus Pelzwerk und Kleidern abzuhalten.

**Borneocampher**: $C_{10}H_{18}O$, findet sich im Holze von Dryobalanops Camphora, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baum, und wird wie der gewöhnliche Campher gewonnen, dem er auch in den meisten äusseren Eigenschaften gleicht. Er riecht pfefferähnlich, ist spröder als der gewöhnliche Campher, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Er verhält sich in vielen Reactionen wie ein einwerthiger Alkohol; er geht mit Säuren z. B. ätherartige Verbindungen ein. Durch Einwirkung warmer Salpetersäure werden ihm 2 At. H entzogen und er geht in gewöhnlichen Campher über.

## C. Harze.

Die Harze sind grösstentheils als Oxydationsprodukte der ätherischen Oele anzusehen; sie stehen jedoch in keiner einfachen Beziehung zu den Kohlenwasserstoffen, aus welchen sie entstanden sind, da bei der Oxydation ein Theil des C in Form von Kohlensäureanhydrid oder flüchtigen Säuren austritt. Sie fliessen, meist mit ätherischen Oelen verbunden, theils von selbst, theils durch an den Gewächsen gemachte Einschnitte aus, oder werden durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol gewonnen.

Alle Harze sind sauerstoffhaltig, meistens amorph, von muschligem Bruche und spröde, selten krystallisirbar. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischen Oele herrührt. Sie lösen sich nicht in Wasser, meistens aber, namentlich beim Erwärmen, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Unter kochendem Wasser werden sie weich und zähe, ohne eigentlich zu schmelzen. Bei höherer Temperatur schmelzen sie, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzen sie sich und verbrennen endlich mit leuchtender russender Flamme. Kein Harz lässt sich unverändert destilliren.

Die meisten Harze verhalten sich ihrem chemischen Charakter nach wie Säuren, sie verbinden sich mit den Alkalien zu Salzen, den sogenannten Harzseifen, deren Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Von den eigentlichen Seifen unterscheiden sich dieselben aber dadurch, dass sie bei dem Eindampfen ihrer Lösungen keine dicke leimartige Beschaffenheit annehmen und durch Zusatz von Kochsalz sich nicht abscheiden lassen.

Die natürlich vorkommenden Harze bestehen, abgesehen von ihrem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel, meistens aus mehreren Harzen, welche sich bisweilen gar nicht oder schwer trennen lassen.

Man unterscheidet Hartharze oder eigentliche Harze, Weichharze oder Balsame, Gemische von Harzen und ätherischen Oelen, und Gummi- oder Schleimharze, Gemenge von Harzen und ätherischen Oelen mit Gummi oder Pflanzenschleim.

### a. Weichharze oder Balsame.

**Terpentin.** An fast allen zur Familie der Coniferen gehörigen Bäumen, den Tannen, Fichten Lerchen etc. findet man kleinere oder grössere perlschnurartig in einander fliessende Tropfen von einem durchscheinenden, hellgelben Harze, dem Terpentin. Durch Einschnitte, die man in die Bäume macht, erhält man ihn in reichlicher Menge. Je nach seiner Abstammung, hat der Terpentin verschiedene Namen; der aus den Tannen und Fichten gewonnene ist trübe und sehr dickflüssig und heisst gemeiner Terpentin, die aus der Lerche (Pinus Larix) gewonnene Sorte ist klarer und dünnflüssiger und führt den Namen venetianischer Terpentin;

eine noch feinere Qualität, welche von der amerikanischen Balsamfichte (Abies balsamea) herstammt, hat den Namen canadischer Balsam bekommen. Der Terpentin ist als eine Auflösung von Fichtenharz in Terpentinöl anzusehen. Destillirt man den Terpentin mit Wasser, so geht das Terpentinöl über und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin zurück. Derselbe ist eine gelbe, leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch und stimmt mit dem an den Bäumen eingetrockneten, erhärteten Terpentin, welcher an vielen Orten in Nadelholzwaldungen gesammelt und unter dem Namen Fichtenharz, weisses Pech oder Fasspech in den Handel gebracht wird, im Wesentlichen überein.

Schmilzt man gekochten Terpentin oder Fichtenharz bis alles anhängende Terpentinöl verjagt ist oder destillirt man Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück. Durch Schmelzen geringerer Sorten Fichtenharz erhält man das schwarze Pech oder Schusterpech, das auch häufig noch die Rückstände von der Theerdestillation beigemengt enthält. Das Colophonium ist gelblich braun, durchscheinend, spröde, glänzend und besteht der Hauptmasse nach aus Abietinsäureanhydrid: $C_{44}H_{62}O_4$; durch Aufnahme von Wasser geht dasselbe leicht in Abietinsäure: $C_{44}H_{64}O_5$, über, welche dihydrisch ist und aus Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Diese Säure ist im rohen Fichtenharze fertig gebildet enthalten.

Der Terpentin, sowie die aus ihm erhaltenen Hartharze (Fichtenharz, Colophonium etc.) werden zur Darstellung von Pflastern und Salben, Harzseifen, Firnissen, gewisser Kitte, Siegellack, zum Auspichen der Fässer und Verpichen der Weinflaschen u. s. w. verwendet.

**Copaivabalsam** gewinnt man aus mehreren in Brasilien wachsenden Copaiferaarten. Er ist gelblich, dickflüssig und ist ein Gemenge von dem zu den Terpenen zählenden Copaivaöl und einem krystallisirbaren Harze, der Copaivasäure: $C_{20}H_{30}O_2$. Er wird als Arzneimittel benutzt.

**Perubalsam** stammt von Myroxylon peruiferum, einem Baume Südamerikas, und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von vanilleartigem Geruch dar. Er enthält Zimmtsäure, Zimmtsäure-Benzyläther und mehrere Harze. Er dient als Gewürz, zu Parfümerien und zu Pommaden.

Dem Perubalsam ähnlich sind der Tolubalsam von Myrospermum toluiferum, aus welchem das Toluol erhalten werden kann und der Storax von Liquidamber styraciflua, welcher neben Harz Zimmtsäure und Styracin enthält und in der Parfümerie Anwendung findet.

## b) Hartharze.

**Benzoeharz** wird aus Styrax Benzoin, einem in Ostindien wachsenden Baum, gewonnen und stellt eine spröde, gelblichbraune Masse dar, welche weissliche, durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt enthält. Es besteht aus drei verschiedenen Harzen, einer geringen Menge eines ätherischen Oeles und circa $^1/_6$ aus Benzoesäure, welche beim Schmelzen in Dämpfen entweicht. Wegen seines angenehmen vanilleartigen Geruches wird das Benzoeharz als Räucher- und Schönheitsmittel benützt.

**Gummilack.** Dieses Harz fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten auf den Stich eines kleinen Insektes, der Lackschildlaus, aus. Die Zweige mit den anhängenden Harzmassen bilden den Stocklack des Handels, von den Zweigen abgelöst heisst es Körnerlack und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack. Der Schellack bildet spröde, gelbbraune bis braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht schmelzen und in Alkohol in allen Verhältnissen löslich sind. In Alkalien ist er ebenfalls löslich, durch Cl wird er in dieser Lösung entfärbt und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure als gebleichter Schellack aus. Der Gummilack besteht aus verschiedenen Harzen und wachsartigen Materien.

Der Schellack wird in Alkohol gelöst als Tischlerpolitur, als Buchbinderlack, als Kitt für Glas und Porzellan, zu wasserdichten Anstrichen und zur Darstellung von Siegellack*) benutzt.

**Copal** wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen Hymenäaarten gewonnen. Er ist gelblichweiss bis braun, hart und spröde, löst sich wenig in Alkohol, nach längerem Liegen an der Luft, wodurch er sauerstoffreicher wird, leichter, noch leichter nach dem Schmelzen, ebenso durch einen Zusatz von Campher. In Aether quillt er auf und löst sich dann vollständig, die aufgequollene Masse mischt sich mit heissem Alkohol (Copalfirniss). Er ist ein Gemenge verschiedener Harze. Der Copal findet zum Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

Dammar, Sandarac, Mastix und Elemiharz sind dem Copal ähnliche Hartharze, welche wie dieser zur Darstellung von Firnissen Verwendung finden.

**Weihrauch** (Olibanum) wird von einer Boswellia, einem Baume in Abyssinien, gewonnen und bildet gelblichweisse, spröde getropfte Körner. Auf glühende Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, verbreitet er einen angenehmen balsamischen Geruch und wird deshalb als Räucherungsmittel angewendet.

---

*) Ein gutes rothes Siegellack erhält man, wenn man 10 Th. Schellack bei gelindem Feuer schmilzt, hierauf 2 Th. venetianischen Terpentin, 2 Th. Zinnober und 1 Th. geschlämmte Kreide unter Umrühren zusetzt und schliesslich die Masse in Formen giesst. Zu den ordinären Sorten Siegellack wird statt Schellack Colophonium angewendet.

**Guajakharz** stammt von Guajacum officinale, einem in Westindien wachsenden Baume und ist eine blaugrüne, im Bruche braune Masse. Das Pulver davon wird an der Luft unter Anziehung von O blaugrün, seine alkoholische Lösung, die Guajaktinktur, durch Ozon, Chromsäure, durch Salpetersäure und Cl dunkelblau. Der Hauptbestandtheil des Guajaks ist ein krystallisirbares Harz: die Guajakharzsäure: $C_{20}H_{26}O_4$, welche bei der trockenen Destillation Guajacol gibt, das sich auch im Buchenholzkreosot findet (vgl. S. 621).

**Jalappenharz** wird durch Ausziehen der Jalappenwurzel mit Alkohol gewonnen und in der Medicin als Purgirmittel angewendet. Es enthält zwei Glucoside: Convolvulin und Jalappin.

**Aloë** ist der eingedickte Saft mehrerer Aloëarten. Sie ist braun oder schwarz, als Pulver gelb, hat einen widrig bitteren Geschmack und wirkt ebenfalls heftig purgirend. Es enthält Aloïn: $C_{17}H_{18}O_7$, einen krystallisirbaren Bitterstoff, und Aloëresinsäure: $C_{15}H_{16}O_7$.

**Bernstein** ist ein fossiles Harz, welches aus einer der Braunkohlenformation angehörenden Pinusart stammt. Die Harze verfaulen und verwesen nicht und so konnte das Bernsteinharz Jahrtausende in der Erde unverändert bleiben, während die vorweltlichen Bäume, aus denen es ausgeflossen, sich in Braunkohle umwandelten oder sich vollständig zersetzten. Am häufigsten findet man den Bernstein im Sande und angeschwemmten Lande an der preussischen Ostseeküste, wo er durch die Fluthen ausgespült und dann auf der See gefischt, oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Häufig hält er Insekten eingeschlossen.

Er ist hart, spröde, glasglänzend, durscheinend bis durchsichtig, auch wohl milchig trübe. Durch Reiben wird er stark elektrisch. In Alkohol ist er wenig, in Steinöl, Terpentinöl, Benzin und Photogen leicht löslich. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure und Bernsteinöl und hinterlässt ein braunschwarzes Harz, das Bernsteincolophonium.

Die reineren Stücke des Bernsteins werden zu Luxusgegenständen verarbeitet, die unreinen dienen zur Fabrikation von Firnissen und als Räucherungsmittel.

**Asphalt** oder **Judenpech** ist wahrscheinlich das Verharzungsprodukt verschiedener Steinölsorten und findet sich theils für sich, theils gelöst in Steinöl als Bergtheer, vorzugsweise in der Nähe von Steinkohlenlagern, Erzgängen, zuweilen auf Seen, z. B. auf dem todten Meere schwimmend. Der Asphalt bildet pechschwarze, fettglänzende, derbe Massen. Er schmilzt bei $100^0$ und ist in Terpentinöl und Steinöl leicht löslich. Eine ähnliche harzartige Masse erhält man als Rückstand bei der Destillation des Steinkohlentheers (künstlicher Asphalt).

Der Asphalt dient zur Darstellung von Kitten, Firnissen, ferner wird er, mit Kalk und Sand vermengt, zur Bereitung künstlicher Trottoirsteine und zur Pflasterung verwendet.

### c. Gummi- oder Schleimharze.

**Asa foetida.** Dieses vom Stinkasant (Ferula Asa foetida) stammende Gummiharz bildet röthliche Massen von höchst unangenehmem, knoblauchartigen Geruch, welcher von einem schwefelhaltigen ätherischen Oele, wahrscheinlich einer Allylverbindung herrührt. Es findet als Arzneimittel Anwendung.

**Gummi Guttae**, der eingetrocknete Milchsaft mehrerer ostindischen Bäume (Stalagmites Cambogioides, Cambogia Gutta), ist saffrangelb, spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack, in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Es ist giftig. Man gebraucht es als Malerfarbe und Arzneimittel.

**Myrrhe**, fliesst durch Einschnitte aus Balsamodendron Myrrha, einem in Arabien und Abyssinien wachsenden Baume, ist gelb- bis rothbraun, spröde, schmeckt bitter und riecht balsamisch. Es findet als Räucherungsmittel und Arzneimittel Anwendung.

Den ätherischen Oelen und Harzen sehr nahe stehen die

## Kautschukkörper.

**Kautschuk oder Gummi elasticum.** Kautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Bäume (Siphonia elastica, Ficus elastica u. s. w.) In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft und verwandelt sich zuletzt in eine weisse, durchscheinende, zähe, elastische Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_8H_{14}$ entspricht. Gewöhnlich überzieht man mit dem durch Einschnitte in die Rinde der Bäume erhaltenen Milchsaft thönerne flaschenförmige Formen und hängt letztere über freiem Feuer auf. Entfernt man nach dem Trocknen den Thon durch Zerklopfen und Auswaschen, so erhält man das Kautschuk in Gestalt von Flaschen, die aber wegen des beigemengten Russes grau oder schwarz aussehen.

Das Kautschuk ist geruch- und geschmacklos und sehr elastisch. In der Kälte wird er hart und schwierig biegsam, aber nicht spröde, beim Erwärmen weich und klebrig und frische Schnittflächen haften dann aneinander. Ueber 120° erhitzt, schmilzt es und bleibt dann weich und schmierig, bei 200° wird es zersetzt und gibt bei der trockenen Destillation mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl). In Wasser und Alkohol ist es vollkommen unlöslich; in Aether, Steinöl und Terpentinöl quillt es auf und bildet, indem es sich theilweise darin löst, eine klebrige Flüssigkeit. Am besten löst es sich in Schwefelkohlenstoff, Kautschuköl, Steinkohlentheeröl, Benzol und Chloroform. Von Cl, verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht angegriffen, dagegen von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure rasch zerstört. Fällt man die Auflösung des Kautschuks in Chloroform durch Alkohol, so erhält man dasselbe rein.

Das Kautschuk dient zur Darstellung wasserdichter Zeuge und Schuhe, elastischer Platten, Schnüren, Röhren, zu Kitten, Firnissen u. s. w., sowie zur Darstellung des vulkanisirten und hornisirten Kautschuks.

Vulkanisirtes Kautschuk wird mittelst Durchkneten des Kautschuks mit S und Erwärmen auf 160° oder durch Eintauchen des Kautschuks in eine Lösung von S in Schwefelkohlenstoff oder Chlordisulfid erhalten. Solches Kautschuk enthält etwa 10 Proc. S, ist in Choroform und Terpentinöl unlöslich, klebt nicht zusammen, behält bei jeder Temperatur seine Elasticität bei und erweicht in der Wärme weniger leicht. Man benutzt es zu wasserdichten Gefässen, zu Heber, Spritzenschläuchen, Gasleitungsröhren u. dgl.

Hornisirtes Kautschuk oder Ebonit. Dasselbe wird durch Einkneten von mehr S (30—60 Proc.) Kreide, Schwerspath und anderen Stoffen dargestellt. Es besitzt eine schwarze Farbe und zeichnet sich durch einen hohen Grad von Politurfähigkeit, sowie durch eine dem Horn oder Fischbein fast gleichkommende Härte und Elasticität aus. Es wird zur Anfertigung von Kämmen, Schirm- und Stockgriffen, Federhaltern, Messerheften, Schmucksachen u. s. w. häufig benutzt.

**Gutta percha** wird aus dem Milchsafte eines in Ostindien wachsenden Baumes (Isonandra Percha) in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen und hat diesem ähnliche Eigenschaften. Das Gutta percha ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und wenig elastisch, beim Erwärmen wird sie weich und lässt sich bei 60—100° leicht formen und kneten. Sie löst sich in denselben Flüssigkeiten wie Kautschuk, lässt sich vulkanisiren und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter Anderem dient sie auch zur Anfertigung von Flaschen für Säuren und zum Abformen von Holzschnitten.

**Lackfirnisse.** Mit dem Namen Lackfirnisse oder Lacke bezeichnet man Lösungen von Harzen in Weingeist, ätherischen und fetten Oelen, die in einer dünnen Schicht auf Gegenstände aufgetragen, an der Luft eintrocknen, und einen harten, glänzenden, im Wasser unlöslichen Ueberzug auf denselben zurücklassen. Je nach den Lösungsmitteln unterscheidet man Weingeistfirnisse, Terpentinölfirnisse und Oelfirnisse (fette Firnisse).

Die Weingeistfirnisse sind Lösungen von Schellack, Copal, Dammar, Sandarac, Mastix oder Elemi in Alkohol. Zu ihrer Bereitung verwendet man starken, mindestens 92proc. Weingeist und befördert die Auflösung der grobgepulverten Harze dadurch, dass man sie mit dem Drittheil ihres Gewichtes von Sand oder grobgepulverten Glas vermischt und im Wasserbade erwärmt. Um den Ueberzug weniger spröde zu machen, setzt man häufig noch Terpentin hinzu. So erhält man z. B. Schellackfirniss durch Auflösen von 1 Th. Schellack in 4 Th. Weingeist und Tischlerpolitur durck Auflösen von Schellack in vielem Weingeist; Sandaracfirniss durch Auflösen von 10 Tb. Sandarac in 1 Th. venetianischem Terpentin und 30 Th. Weingeist; Buchbinderlack aus 8 Th. Schellack, 2 Th. Sandarac, $^1/_2$ Th. Mastix, $^1/_2$ Th. Elemiharz, 1 Th. venet. Terpentin, 6 Th. Lavendelöl und 24 Th. Weingeist; Copalfirniss aus 10 Th. Copal, 1 Th. Campher und 30 Th. Weingeist u. s. w. Manche Weingeistfirnisse werden gefärbt, wozu man Cochenille, Gummigutt, Curcuma, Orlean, Sandelholz etc. verwendet. Die Weingeistfirnisse trocknen

schnell und bilden eine glasartige glänzende Oberfläche; der Ueberzug ist aber spröde und widersteht nicht dem Wechsel der Witterung.

Die Terpentinölfirnisse sind Auflösungen von Harzen in Terpentinöl und werden auf dieselbe Weise wie die Weingeistfirnisse dargestellt. Den gewöhnlichsten Terpentinölfirniss erhält man durch Auflösen von Fichtenharz in Terpentinöl, den Copalfirniss durch Auflösen von geschmolzenem oder ungeschmolzenem Copal in Terpentinöl u. s. w. Die Terpentinölfirnisse trocknen zu einem geschmeidigen und zugleich festen und dauerhaften Ueberzuge ein.

Die Oelfirnisse sind Lösungen von Copal, Bernstein, Sandarac, Mastix, Dammar und Asphalt in Leinölfirniss unter Zusatz von Terpentinöl. Man schmilzt diese Harze und setzt der geschmolzenen Masse siedenden Leinölfirniss in Abtheilungen zu. Die erhaltene Lösung vermischt man zuletzt mit der nöthigen Menge von heissem Terpentinöl. Die Oelfirnisse trocknen viel langsamer, glänzen weniger und sind mehr gefärbt als die Weingeist- und Terpentinölfirnisse, sind aber dagegen dauerhafter und fester. Man überzieht mit ihnen Hausgeräthe, welche der Reibung ausgesetzt sind, so Gegenstände von Holz Leder und Metall.

**Kitte.** Unter Kitt versteht man flüssige oder halbfeste Substanzen, die durch Erhärten und Erstarren eine dauerhafte Vereinigung der zu verbindenden Gegenstände bewirken. Bei Anwendung der Kitte sehe man vor allen Dingen darauf, die Bruchflächen so gut als möglich zu reinigen und ein weiteres Betasten derselben zu vermeiden, damit der Kitt an allen Stellen mit den Bruchflächen recht in Berührung kommt, ferner lasse man den Gegenstand ruhig stehen, bis der Kitt völlig erhärtet ist. Nach ihrer Zusammensetzung theilt man die Kitte in vier Gruppen ein:

1) Oelkitte. Diese enthalten ein trocknendes Oel, z. B. Leinöl, welche mit Kreide, Menninge, Bleiglätte, Zinkweiss etc. zu einem Kitt verbunden ist. Der bekannteste ist der Glaserkitt. Einen vorzüglichen Kitt gibt Copalfirniss mit Zinkweiss.

2) Harzkitte enthalten als Hauptbestandtheil Harze, Kautschuk oder Guttapercha. Um Glaswaaren zu kitten, löse man 1 Th. Kautschuk in 60 Th. Chloroform, setze dazu 34 Th. Mastix und lasse die Mischung bei gelinder Wärme 8 Tage stehen. Der Marineleim, bestehend aus 1 Th. Kautschuk, 12 Th. Terpentinöl und 2 Th. Schellack, haftet sehr fest auf Holz, Metall und Stein.

3) Leim- und Gummikitte. Tischlerleim, Hausenblase, Mundleim, arabisches Gummi. Zur Befestigung von Leder auf Metall wird das Metall mit einer heissen Leimauflösung und das Leder mit einem heissen Auszuge von Galläpfeln bestrichen. Beides lässt man ruhig trocknen.

4) Kalk-, Gyps-, Cementkitte. 1 Th. gebrannter Kalk wird mit Wasser gelöscht; den Brei vermengt man mit $^3/_4$ Th. Kalk- oder Sandsteinpulver und 1 Th. fein pulverisirtem Käse. Ein Kitt, welcher gegen Petroleum dicht und haltbar ist, wird von den Technikern längst gesucht. Ich empfehle dafür eine Mischung von gleichen Theilen Glaspulver und Flussspathpulver, die man mit einer concentrirten Kaliumwasserglaslösung zu einem dünnen Brei anrührt.

## § 74. Gruppe der Farbstoffe und Chromogene.

Die unter diesen beiden Benennungen zusammengefassten Körper sind entweder an sich durch eine bestimmte Farbe charakterisirt (eigentliche Farbstoffe oder Pigmente), oder es sind ungefärbte Stoffe, die erst unter dem Einflusse chemischer Prozesse in gefärbte übergehen (Chromogene). Die meisten Farbstoffe und Chromogene sind pflanzlichen, nur wenige thierischen Ursprungs, in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Charakter zeigen sie nur sehr geringe Uebereinstimmung. Die meisten gehören

zur Gruppe der Glucoside oder zur Gruppe der aromatischen Verbindungen, bei denen wir einige schon erwähnt haben. Sie verbinden sich leicht mit Basen, besonders mit den Hydroxyden des Aluminiums, Zinns und Bleis, mit denen sie unlösliche gefärbte Verbindungen, die sogenannten Lacke oder Lackfarben bilden. Viele Farbstoffe lösen sich im Wasser, andere sind im Wasser unlöslich, lösen sich aber im Alkohol und Aether. Ihren Lösungen lässt sich durch poröse Körper, Holzkohle, Thierkohle u. s. w. der Farbstoff entziehen.

Von Cl werden alle organischen Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser zerstört (Chlorbleiche). Aehnlich verhält sich Ozon und der O der Luft im Sonnenlichte (Rasenbleiche). Schwefligsäureanhydrid verbindet sich mit vielen Farbstoffen zu farblosen Verbindungen, in welchen der Farbstoff unzersetzt enthalten ist (vgl. S. 134). Andere Farbstoffe werden durch Schwefligsäureanhydrid aber bleibend gebleicht, indem ihnen durch dasselbe O entzogen wird. Dies geschieht namentlich unter Mitwirkung des Lichts. Verdünnte Mineralsäuren machen die Farben der Farbstoffe meistens heller, Alkalien aber dunkler.

## A. Rothe und violette Farbstoffe.

Die rothen und violetten **Anilin-** und **Naphtalinfarben** haben wir bereits Seite 621 und 627, das **Corallin** Seite 615 und die **Krappfarbstoffe** Seite 630 abgehandelt.

**Orseille, Cudbear** und **Persio**. Die unter den vorstehenden Namen als Teigform, seltener als Pulver im Handel vorkommenden Farbstoffe werden aus mehreren Flechtenarten, besonders aus Roccella tinctoria, in der Weise erhalten, dass man diese, fein gemahlen, mit Urin an einem warmen Orte faulen lässt, bis sie eine Purpurfarbe angenommen haben. Die Flechten enthalten mehrere, den aromatischen Säuren sehr nahestehende Säuren: Orsellinsäure, Orsellsäure, Erythrinsäure und andere, welche sich leicht zersetzen und als ein gemeinsames Zersetzungsprodukt neben anderen Orcin liefern. Das **Orcin**: $C_7H_8O_2$, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen farblosen Prismen, die süss schmecken und in Wasser und Alkohol löslich sind. Durch Einwirkung von Ammoniak, Wasser und O (Luft) geht es unter Aufnahme von N in **Orceïn** oder **Flechtenroth**: $C_7H_7NO_3$, über, das in Ammoniak und Alkalien mit schön violettrother Farbe löslich ist und durch Säuren daraus als rothes, amorphes Pulver gefällt wird. Das Färbende der Orseille ist das Orceïn und es wird dessen Bildung bei der Orseillebereitung durch das beim Faulen des Urins entstehende Ammoniak bewirkt. Statt des Urins kann man daher direct ammoniakhaltiges Wasser anwenden. Die Orseille liefert wenig dauerhafte Farben.

**Rothholz** oder **Fernambukholz** ist das zerkleinerte Kernholz von Caesalpinia Brasiliensis. Dasselbe enthält einen rothen Farb-

stoff, **Brasilin** genannt, welcher sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. — Das Rothholz dient zur Bereitung der rothen Dinte und des Kugellacks. Auf Zeugen gibt es ein schönes, aber wenig dauerhaftes Roth.

**Sandelholz**, das blutrothe Holz von Pterocarpus santalinus enthält das **Santal**: $C_8H_6O_3$, welches durch Oxydation in **Santalin**: $C_{15}H_{14}O_5$, einen schön rothen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Farbstoff übergeht. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe und geben mit Calciumchlorid einen violetten Lack. — Das Sandelholz wird zum Färben und zu Zahnpulver gebraucht.

**Safflor**. Die Blüthen des Safflors (Carthamus tinctoria) enthalten zwei Farbstoffe, einen gelben, in Wasser löslichen, das **Safflorgelb**, der nicht verwendet wird und einen rothen, in Wasser unlöslichen, das **Carthamin**: $C_{14}H_{16}O_7$. Man zieht den mit Wasser erschöpften Safflor mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat aus und fällt das Carthamin mit Citronensäure. Das Carthamin stellt ein metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht in Alkalien löslich ist. — Der Safflor dient zum Rosenrothfärben von Seide und Baumwolle. Die dadurch erzeugte Farbe ist zwar schön und feurig, dem Einfluss des Lichtes und der Luft ausgesetzt, aber sehr vergänglich.

**Alkanna**, die Wurzelrinde von Anchusa tinctoria, enthält einen harzähnlichen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Essigsäure und Alkalien löslichen Farbstoff, das **Anchusin**. Man benutzt die Alkanna zum Färben von Liqueuren, Haarölen, Pomaden und Firnissen.

**Cochenille** sind die getrockneten Weibchen einer Art Schildlaus (Coccus Cacti), die auf verschiedenen Cactusarten leben und in Mexiko, Algier u. s. w. cultivirt und gesammelt werden. Die Cochenille bildet silbergraue Körner, die sich leicht zerreiben lassen und ein dunkelrothbraunes Pulver geben. Der Hauptbestandtheil derselben ist die **Carminsäure**: $C_{17}H_{18}O_{10}$, welche man erhält, indem man eine wässrige Cochenilleabkochung mit Bleiacetat fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Carminsäure stellt eine purpurfarbene Masse dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich ist. Ihre wässrige Lösung ist schwach sauer und wird durch Alkalien nicht gefällt. Gewisse Salzlösungen erzeugen in derselben schön rothe Niederschläge, namentlich gibt Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvoll carminrothen, Zinnsalz einen scharlachrothen Lack. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Carminsäure in einen nicht gährungsfähigen Zucker und **Carminroth**: $C_{11}H_{12}O_7$, eine schwache Säure, die sich ebenfalls in Wasser mit rother Säure löst. — Die Cochenille dient zum Färben von Seide und Wolle, zur Darstellung zweier Lackfarben, des Carmins und Carminlacks (die besseren Florentiner, Wiener

und Pariser Lacke), zur Anfertigung von Schminke und zur Bereitung der besten rothen Dinte.*)

**Kermes** nennt man die getrockneten Weibchen der Kermesschildlaus (Coccus ilicis), die im südlichen Europa auf den Blättern und Aesten gewisser Eichen leben. Sie enthalten einen ähnlichen rothen Farbstoff wie die Cochenille.

## B. Blaue Farbstoffe.

**Anilinblau** s. Seite 621.

**Indigo** s. Seite 625.

**Blauholz** oder **Campechenholz.** Das unter diesem Namen vorkommende rothbraune Kernholz eines amerikanischen Baumes (Haematoxylon campechianum) enthält ein Chromogen, das **Hämatoxylin:** $C_{16}H_{14}O_6 + 3$ aq., welches durchsichtige, gelbe Prismen von süssem Geschmack bildet. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch den O der Luft nicht verändert, aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird sie roth, indem das Hämatoxylin in die Ammoniakverbindung des **Hämateïns:** $C_{16}H_{12}O_6$, übergeht. Die Lösung des Hämateïn-Ammoniaks gibt mit Aluminiumsalzen eine violette, mit Ferrisalzen eine blauschwarze, unlösliche Verbindung. Man benutzt das Blauholz zum Blau-, Violett- und Schwarzfärben von Zeugen, zur Erzeugung von Mischfarben und zur Bereitung der Copirtinte. Statt des Blauholzes verwendet man häufig den an Ort und Stelle bereiteten Auszug des Holzes, das Blauholzextrakt.

**Lakmus** wird, ähnlich wie die Orseille, aus gewissen Flechten, besonders Lecanora tartarea, durch Faulenlassen mit Urin, unter späterem Zusatz von Kalk, Potasche u. a. dargestellt. Es entsteht ein blauer Brei, den man mit Kreide oder Gyps anrührt und in kleine Würfel geformt austrocknet. Sie sind mattblau, geruch- und geschmacklos, und geben ihr Pigment leicht an Wasser und Alkohol ab, wobei gegen $^7/_8$ ihres Gewichtes erdige Materien ungelöst bleiben. Der erst aus den Flechten erzeugte Farbstoff ist roth und wird erst durch die basischen Zusätze in einen blauen umgewandelt, indem sich salzartige Verbindungen bilden. Die rothe Färbung, welche wir in der durch Behandlung mit Wasser erhaltenen blauen Lösung des käuflichen Lakmus (Lakmus-

---

*) Die rothe Dinte kann man durch Auflösen von Carmin in Ammoniakflüssigkeit oder aus Cochenille nach folgender Vorschrift bereiten. Man übergiesst 15g pulverisirte Cochenille und 30g Kaliumcarbonat mit 300 CCm. Wasser und lässt es zwei Tage hindurch stehen. Dann setzt man 45g pulverisirten Weinstein und 8g Alaun hinzu, erwärmt bis alles Kohlensäureanhydrid entwichen ist, filtrirt und wäscht den Inhalt des Filters mit 50g Wasser nach. In dem Filtrat löst man dann noch 15g arabisches Gummi auf und setzt, um das Verderben zu verhindern, 15 CCm. Alkohol zu. Ohne Gummizusatz dient die rothe Flüssigkeit zum Färben von Pomaden, Liqueuren u. dgl.

tinktur) auf Zusatz von Säuren entstehen sehen, beruht demnach in der Ausscheidung des Farbstoffs aus seiner salzartigen Verbindung. Auf Zusatz von Alkalien wird die blaue Verbindung wieder hergestellt. Man bedient sich des Lakmus hauptsächlich als Reagens auf Säuren und Basen. In der Färberei findet er keine Anwendung.

Lakmus scheint ein Oxydationsprodukt des Orceïns zu sein, denn man erhält denselben, wenn man Orceïn mit Ammoniak und krystallisirter Soda einige Tage auf 60 bis 80° bei Luftzutritt erwärmt.

## C. Gelbe Farbstoffe.

**Anilingelb** und **Naphtalingelb** (Martiusgelb) s. S. 622 und 627.

**Pikrinsäure** s. S. 614.

**Gelbholz** ist das Holz eines in Westindien wachsenden Maulbeerbaumes (Morus tinctoria). Es enthält neben Moringerbsäure (Maclurin): $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, einen Farbstoff: **Morin**: $C_{12}H_8O_5$, der in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln krystallisirt, in kaltem Wasser schwerer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether aber leicht löslich ist; auch in alkalischen Flüssigkeiten löst er sich leicht mit gelber Farbe.

**Quercitron** sind die gemahlenen oder geraspelten Rinden der nordamerikanischen Färbereiche (Quercus tinctoria). Es findet sich darin ein blassgelbes, in glänzenden Blättchen krystallisirbares, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliches Glucosid, das **Quercitrin**: $C_{33}H_{30}O_7$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich unter Wasseraufnahme in einen nicht gährungsfähigen Zucker und **Quercetin**: $C_{27}H_{18}O_{12}$, ein citrongelbes Pulver, das unter dem Namen Flavin im Handel vorkommt.

**Wau** wird die nach dem Abblühen getrocknete wilde Resedapflanze (Reseda lutea) genannt. Sie enthält neben viel Gerbstoff einen schön gelben Farbstoff, das **Luteolin**, welches krystallisirbar, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

**Gelbbeeren** (Kreuzbeeren, Avignonkörner) sind die unreif abgenommenen Früchte verschiedener Rhamnusarten. Sie enthalten einen goldgelben Farbstoff, **Chrysorhamnin** und einen olivengelben, das **Xanthorhamnin**.

Die genannten gelben Farbmaterialien sind in der Färberei und Zeugdruckerei allgemein im Gebrauch.

**Curcuma**, die Wurzel einer ostindischen Pflanze (Curcuma longa), enthält einen harzigen, gelben Farbstoff, das **Curcumin**: $C_{10}H_{10}O_3$, welches in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und fetten Oelen leicht löslich ist. Durch Alkalien, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien und durch Borsäure geht die Farbe des Curcumins

in Braunroth über. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Curcuma zu Reagenspapier (Curcumapapier), das ebenso wie das rothe Lakmuspapier zur Erkennung von Alkalien gebraucht werden kann. Man taucht zu diesem Zwecke ungeleimtes Papier in einen weingeistigen Auszug von Curcuma und trocknet. In der Färberei dient die Curcuma zum Färben der Seide und Wolle, liefert aber eine wenig dauerhafte Farbe.

**Orlean** ist das röthliche Fruchtfleisch eines südamerikanischen Baumes (Bixa Orellana), welches man durch eine eigenthümliche Gährung der zerstampften Früchte zum Gebrauch vorbereitet und als eine weiche, breiartige, röthlichbraune Masse versendet. Der Orlean enthält einen gelben, in Wasser und Alkohol löslichen und einen rothen, in Wasser fast unlöslichen, in Alkohol und verdünnten Laugen löslichen Farbstoff. — Man gebraucht den Orlean zum Färben von Butter, Käse, Firnissen, sowie in der Seidefärberei.

**Purée**, ein in Form von Kugeln aus China importirtes gelbes Farbematerial von zweifelhaftem Ursprung, enthält **Euxanthinsäure**: $C_{19}H_{16}O_{10}$, einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Farbstoff.

**Saffran**, die getrockneten Narben der Crocusblüthe (Crocus sativa), enthält einen schön morgenrothen, in Wasser, Alkohol und fetten Oelen löslichen Farbstoff, das **Polychroit**: $C_{48}H_{60}O_{18}$, und wird meistens zum Gelbfärben von Esswaaren und Liqueuren benützt.

## D. Braune und grüne Farbstoffe.

**Anilinbraun** und **Phenylbraun** s. S. 622 und 615.

**Anilingrün** s. S. 622.

**Blattgrün** oder **Chlorophyll** bildet den färbenden Bestandtheil der grünen Pflanzentheile und ist demnach im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Es findet sich nur an solchen Pflanzentheilen, die dem Lichte ausgesetzt sind. Es wird erhalten, indem man grüne Pflanzentheile mit Aether auszieht, die Lösung verdampft und den Rückstand mit erwärmtem Alkohol behandelt. Der Alkohol löst das Chlorophyll mit schöner grüner Farbe, während Wachs und andere vom Aether aufgelöste Stoffe ungelöst bleiben. Dampft man die alkoholische Lösung ab, so erhält man das Chlorophyll als dunkelgrüne, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien leicht lösliche Masse. Durch das Sonnenlicht werden die Lösungen des Chlorophylls gelb gefärbt. Es ist eine sehr unbeständige Verbindung und eignet sich daher nicht dazu, um andere Körper damit zu färben. Behandelt man das Chlorophyll mit concentrirter Salzsäure und Aether, so löst sich in letzterem ein gelber Farbstoff (Phylloxanthin), in der Salzsäure ein blauer (Phyllocyanin). Werden beide Farbstoffe wieder zusammen in Alkohol gelöst, so erhält man wieder eine grüne Lösung. Die

Zusammensetzung des Chlorophylls ist nicht genau bekannt, doch soll es Eisen enthalten.

Die rothen, blauen, gelben etc. Farbstoffe der Blumen sind nur sehr wenig bekannt. Sie sind meistens so unbeständig, dass sie beim Trocknen der Blumen verblassen und vergehen. Dasselbe geschieht, wenn man die Farbssoffe durch Auspressen oder auf andere Weise auszuziehen oder abzuscheiden sucht.

**Saftgrün** erhält man aus den unreifen Beeren des Kreuzdorns (Rhamnus catharticus), indem man sie einer Gährung unterwirft, dann auspresst, mit etwas Alaun versetzt und eindampft. Es wird in der Wassermalerei angewendet.

**Färberei und Zeugdruckerei.** Die Aufgabe der Färberei ist, die Farbstoffe auf der pflanzlichen und thierischen Faser zu befestigen, d. h. eine Verbindung der Faser mit dem Farbstoff zu erzeugen. Widersteht eine solche Verbindung der Einwirkung von Licht, Luft, Seife, schwachen alkalischen Laugen und verdünnten Säuren, so nennt man die Farbe eine ächte, im Gegensatz zu den unächten, welche unter den genannten Einflüssen zerstört werden.

Die in der Färberei angewandten Farbstoffe sind theils unorganische, theils organische, d. h. die oben beschriebenen Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Die unorganischen Farbstoffe können nicht unmittelbar verwendet werden, sondern müssen immer erst auf der Faser erzeugt werden. Zu diesem Behufe wird der zu färbende Stoff zuerst mit der Lösung des einen und dann mit der des andern Salzes oder der betreffenden Basis imprägnirt, damit sie durch ihre Vermischung einen gefärbten Niederschlag hervorbringen, der somit im Innern der Faser fixirt bleibt. So färbt man z. B. Blau, indem man die Zeuge zuerst mit einer siedenden Eisenbeize (mit Salpetersäure erhitzte Eisenvitriollösung) imprägnirt und dann in eine Reihe von mehr und mehr angesäuerten Bädern von Blutlaugensalz bringt (Berlinerblau); Gelb durch aufeinanderfolgende Bäder von Bleiacetat und Kaliumchromat (Chromgelb); Grün durch Kaliumarsenit und Kupfersulfat (Scheel'sches Grün); Braun mittelst Kupfersalzen und Blutlaugensalz, sowie durch Fällen von Mangansalzen mit Alkalien u. s. w.

Zu den löslichen organischen Farbstoffen besitzt die organische Faser zwar eine solche Anziehungskraft, dass sie dieselben aus ihren Lösungen ausfällt und sich dadurch färbt, allein die so erhaltenen Farben werden mit Ausnahme vieler Anilinfarben meist schon durch Behandeln mit Wasser entfernt. Mit ungelösten Farbstoffen sich zu vereinigen zeigt die Faser noch weniger Neigung. Dagegen haften die Farbstoffe äusserst stark an derselben, wenn sie in dem Augenblicke mit der Faser in Berührung kommen, wo sie aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand übergehen. Dies kann auf verschiedene Weise bewirkt werden, nämlich: 1) durch Entfernung des Lösungsmittel, z. B. bei dem Niederschlage des Carthamins aus alkalischer Lösung durch eine Säure, der Anilinfarben aus alkoholischer Lösung; 2) durch Oxydation eines löslichen Chromogens zu einem unlöslichen Farbstoff. Hieher gehört z. B. das Blaufärben mit Indigoküpe (Ueberführung des Indigweiss in Indigblau), das Schwarzfärben mittelst gerbstoffhaltigen Pflanzenstoffen und Eisensalzen (Bildung von Ferriferrotannat; 3) durch Beizen oder Mordants, d. h. Lösungen von Körpern, welche die Eigenschaften besitzen, sich einerseits mit der Faser, andererseits mit dem Farbstoff zu verbinden (Bildung eines Lacks) und dadurch die Verbindung beider zu bewirken. Die Farbe des erzeugten Niederschlages hängt bei demselben Farbstoff von der Natur der Beize ab, so dass man mit demselben Farbstoffe durch Anwendung verschiedener Beizmittel sehr verschiedene Farben hervorbringen kann. Die wichtigsten der angewandten Beizen sind: Alaun, Aluminiumsulfat und -Acetat, Aluminiumhyposulfit, Natriumaluminat, Zinnsalz, Zinncomposition (s. S. 420) und zinnsaure Alkalien, Eisensalze, Fette,

Gerbstoffe (namentlich bei Krapp- und Anilinfarben für Baumwolle und Leinen), Albumin und Kleber.

Im Allgemeinen geschieht das Färben mit solchen Farbstoffen, die der Beize bedürfen, in folgender Weise: Von den Farbstoffen wird durch Behandeln der rohen Farbwaare mit heissem Wasser eine Farbenbrühe (Farbenflotte) erzeugt; auf der anderen Seite wird eine warme Lösung der Beize gemacht, das Gewebe hineingetaucht und mittelst eigener Vorrichtungen ausgerungen. Hierauf wird durch kaltes Wasser der Ueberschuss der Beize weggenommen, der gebeizte Stoff getrocknet und endlich in der noch heissen Farbenflotte ausgefärbt. Um dem Farbenton die erforderliche Lebhaftigkeit oder Helligkeit zu ertheilen, zieht man die schon gefärbten Gewebe häufig durch verdünnte Säuren oder schwach alkalische Flüssigkeiten, durch Seifenlösung u. dgl., welche Operation man das Schönen oder Aviviren nennt.

Die Zeugdruckerei ist eine örtliche Färberei, d. h. sie hat die Aufgabe, Farben auf bestimmten Stellen der Zeuge zu befestigen, um dadurch verschiedene bildliche Darstellungen oder Muster hervorzubringen. Dies kann auf verschiedene Weise erreicht werden: 1) man trägt die mit der Beize vermischte Farbe stellenweise auf; 2) man tränkt den Stoff durchaus mit einer Beize und druckt die Farbe in der erforderlichen Zeichnung auf; 3) man trägt die Beize auf diejenigen Stellen des Zeuges auf, die gefärbt erscheinen sollen und zieht das Zeug schliesslich durch eine Farbenbrühe; 4) man beizt den Stoff und bedruckt ihn dann an den Stellen, welche keine Farben erhalten sollen, mit einer Substanz (Reservage, Deckmittel, Deckpappe) die das Anhaften der Farbe verhindert und färbt hierauf aus; endlich 5) färbt man das ganze Zeug und entfernt auf denjenigen Stellen, welche keine Farbe erhalten sollen, die Farbe durch chemische Mittel (Enlevagen, Aetzbeizen, Aetzmittel). Letztere sind entweder Säuren, welche die Beizen auflösen, oder Substanzen, welche den Farbstoff durch Oxydation oder Reduction zerstören.

Wenn mehrere Farben erzeugt werden sollen, so kann dies durch Aufeinanderfolge mehrerer solcher Prozesse geschehen; in manchen Fällen aber bietet das Verhalten der Farbstoffe zu verschiedenen Beizen das Mittel, durch Aufdrucken mehrerer Beizen und einmaliges Ausfärben den Zweck zu erreichen.

Die in der Zeugdruckerei angewendeten Farben sind entweder solche, welche mit der Beize unmittelbar auf das Zeug aufgetragen werden (Applications- oder Tafeldruckfarben), wie die Eisenfarben, das Berlinerblau, der Indigo und die Cochenille, oder solche, welche man durch Eintauchen des Zeuges in die Farbenbrühe hervorbringt (Kessel- oder Krappfarben), wie die Cochenille, das Blauholz und der Wau. Manche Tafeldruckfarben, wie z. B. die Anilinfarben, bedürfen zu ihrer Befestigung der Einwirkung von Wasserdämpfen (Dampffarben).

Zum Aufdrucken in bestimmten Mustern bedient man sich vertiefter oder erhabener Formen, die entweder in Gestalt viereckiger Platten aus freier Hand (Handdruck) oder mittelst Maschinen auf die Stoffe aufgedruckt werden, oder aus Walzen bestehen, zwischen denen die Zeuge hindurchbewegt werden (Maschinendruck). Die aufzudruckenden Farben, Beizen und sonstigen zum Fixiren oder Verändern der Farben nöthigen Substanzen werden stets in Gestalt eines dicken Breies angewandt, damit sie in gehöriger Menge am Druckmodel haften und das Auslaufen derselben auf dem Zeuge verhindert wird. Als Verdickungsmittel verwendet man am häufigsten Dextrin, ferner Gummi, Stärkekleister, Tragant, Mehl, Salep, Kleber, Thon, Leim und Eiweiss.

Bayerische
Staatsbibliothek
MÜNCHEN

## Beziehungen der Atomgewichte zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente.

Wir haben die Elemente im Vorhergehenden in zwei grosse Abtheilungen, nämlich die der Metalle und die der Nichtmetalle eingetheilt und sie dann innerhalb dieser Abtheilungen nach ihren chemischen Eigenschaften weiter zu natürlichen Familien oder Gruppen vereinigt. Um die Beziehungen der Elemente einer jeden Gruppe, wie auch die Beziehungen der verschiedenen Gruppen zu einander, auf welche wir wiederholt aufmerksam gemacht haben, deutlicher hervortreten zu lassen, sind die Elemente in nachstehender Uebersicht (s. beifolgende Tabelle) nach ihrem electro-chemischen Verhalten und nach der Grösse ihres Atomgewichtes geordnet. Die erste Verticalreihe enthält die 8 Elemente mit kleinstem Atomgewichte und jedem derselben sind die ihm verwandten Elemente angereiht, so dass die Horizontalreihen natürliche Gattungen und sämmtliche zu einem der Elemente mit kleinstem Atomgewichte gehörigen Horizontalreihen eine natürliche Familie oder Gruppe bilden. Aus dieser Zusammenstellung ergeben sich folgende Regelmässigkeiten:

1) Die Elemente zeigen eine um so grössere Aehnlichkeit, je näher sie einander zunächst in horizontaler, dann in verticaler Richtung stehen. Natrium z. B. ist ähnlicher dem Lithium als das Kalium, Calcium ist ähnlicher dem Magnesium als das Kalium.

In den Verticalreihen nimmt im Allgemeinen der negative, in den Horinzontalreihen mit Ausnahme der electro-negativen Reihen der Lithium- und Berylliumgruppe der positive Character mit steigendem Atomgewichte zu.

2) Die Gruppen 1 und 2 umfassen die Elemente mit ausgesprochen metallischem Character, die Gruppen 4—8 die nichtmetallischen und metalloïden Elemente. Der Wasserstoff, welcher zwischen diesen beiden Abtheilungen steht, ist wesentlich ein neutraler intermediärer Körper und kann als Verbindungsglied der zwei Abtheilungen betrachtet werden. Ganz analog finden sich bei jeder einzelnen Gruppe zwei Abtheilungen von mehr oder weniger ausgesprochenem metallischen resp. nichtmetallischem Character, welche durch ein oder mehrere intermediäre Elemente verbunden sind.

Nur die Elemente der Gruppe 4—8 haben die Fähigkeit, sich mit dem Wasserstoff zu verbinden. Diese Fähigkeit verringert sich in dem Maasse, wie der nichtmetallische, electro-negative Character abnimmt. Dies zeigt sich besonders deutlich bei den zur Stickstoffgruppe gehörigen Elementen Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth. Phosphor, das electro-negativste dieser 4 Elemente, vereinigt sich in 3, Arsen in 2 und Antimon in einem Verhältniss mit H, während sich das Wismuth, bei dem

der metallische Charakter entschieden zum Vorschein kommt, nicht mehr mit H verbindet.

3) Die Aenderung der Eigenschaften von Element zu Element innerhalb einer Gruppe hält mit dem periodisch wachsenden Atomgewichte derselben gleichen Schritt. So enthält z. B. die Stickstoffgruppe die Elemente N, P, As, Sb, Bi, Ta, Nb und Vd. Diese Körper zeigen eine unverkennbare Aehnlichkeit, aber ihre Eigenschaften sind Abstufungen von einander, welche den Abstufungen der Atomgewichte entsprechen. So wächst z. B. das Volumgewicht mit steigender Abstufung:

| | N | P | As | Sb | Bi | Ta | Nb | Vd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atomgewicht** | 14 | 31 | 75 | 122 | 208 | 182 | 95 | 51,3 |
| **Volumgewicht** | — | 1,8 | 5,73 | 6,7 | 9,9 | — | — | 5,5 |

Es lassen sich im Ganzen, wenn man alle bis jetzt bekannten Elemente berücksichtigt, zehn solcher Abstufungen beobachten.

Bei den verschiedenen Gruppen kehren ähnliche Eigenschaften wieder, wenn das Atomgewicht um eine gewisse Grösse zunimmt.

4) Die Atomgewichte der electro-negativen und electro-positiven Reihen liefern von Abstufung zu Abstufung gleiche oder nahezu gleiche Differenzen. Die Differenzzahlen der einzelnen Reihen schwanken zwischen 16—24.

Bei den intermediären Reihen concurriren die Differenzzahlen der electro-positiven und electro-negativen Reihe der Gruppe. So beträgt z. B. bei der Lithiumgruppe der Abstand von Stufe zu Stufe bei der electro-positiven Reihe 16, bei den electro-negativen Reihen 17, und bei den intermediären Reihen 16 und 17.

5) Sämmtliche Atomgewichte sind Summen von zwei oder drei Producten, von denen man das erste durch Multiplication einer der 6 Grundzahlen mit einer ganzen Zahl erhält, während das zweite oder die beiden übrigen durch Multiplication einer, beziehungsweise zweier der 6 Differenzzahlen mit gleichfalls ganzen Zahlen erhalten werden.

Bor und die Elemente der Fluorgruppe sind als Mittelglieder benachbarter Gruppen zu betrachten. Bor bildet den Uebergang von der Kohlenstoffgruppe zur Stickstoffgruppe, Fluor von der Stickstoffgruppe zur Sauerstoffgruppe. Dem entsprechend concurriren bei der Borgruppe die Grundzahlen 6 und 7, bei der Fluorgruppe die Grundzahlen 7 und 8.

Das Atomgewicht eines Elementes lässt sich mit Hilfe der der Formel $A_m + B_n$ berechnen. In dieser Formel bedeutet A

die in der vorletzten Rubrik der beigefügten Uebersicht aufgeführte Grundzahl der betreffenden Gruppe, m den jedem Atomsymbol oben beigesetzten Exponenten, B die in der letzten Rubrik aufgeführte Differenzzahl und n die Abstufung. Die in der Tabelle aufgeführten Atomgewichte berechnen sich darnach wie folgt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Li | = 3,5.2 | | | = 7 |
| Na | = 3,5.2 | + 16 | | = 23 |
| K | = 3,5.2 | + 16.2 | | = 39 |
| Rb | = 3,5.6 | + 16.4 | | = 85 |
| Cs | = 3,5.6 | + 16.7 | | = 133 |
| Ca | = 3,5.2 | + 16 | + 17 | = 40 |
| Sr | = {3,5 | + 16 | + 17.4 | = 87,5 |
| | {3,5.6 | + 16.2 | + 17.2 | = 87 |
| Ba | = {3,5.2 | + 16.6 | + 17.2 | = 137 |
| | {3,5.6 | + 16.3 | + 17.4 | = 137 |
| Tl | = 3,5.12 | + 16.8 | + 17.2 | = 204 |
| Pb | = 3,5.12 | + 16.5 | + 17.5 | = 207 |
| Cd | = 3,5.8 | + 16 | + 17.4 | = 112 |
| Hg | = 3,5.14 | + 16.2 | + 17.7 | = 200 |
| Mg | = 3,5.2 | + — | + 17 | = 24 |
| Zn | = 3,5.4 | + — | + 17.3 | = 56 |
| Jn | = 3,5.8 | + — | + 17.5 | = 113 |
| Cu | = 3,5.3,5 | + — | + 17.3 | = 63,3 |
| Ag | = 3,5.6,5 | + — | + 17.5 | = 107,8 |
| Au | = 3,5.12,5 | + — | + 17.9 | = 196,8 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Be | = 4,66.2 | | | = 9,3 |
| Yt | = 4,66.3 | + 16.3 | | = 61,6 |
| Ce | = 4,66 | + 16.4 | | = 91,6 |
| Er | = 4,66.7 | + 16.5 | | = 112,6 |
| Fe | = 4,66.12 | | | = 56 |
| Mn | = 4,66 | + 16.2 | + 18 | = 54,7 |
| Ur | = 4,66.3 | + 16 | + 18.5 | = 120 |
| Co | = 4,66.2 | + 16.2 | + 18 | = 59,3 |
| Ni | = 4,66 | + — | + 18.3 | = 58,7 |
| Ru | = 4,66.4 | + 16.2 | + 18.3 | = 104,6 |
| Rh | = 4,66.3 | + — | + 18.5 | = 104 |
| Pd | = 4,66.4 | + 16 | + 18.4 | = 106,6 |
| Os | = 4,66.8 | + — | + 18.9 | = 199,3 |
| Ir | = 4,66.9 | + 16.3 | + 18.6 | = 198 |
| Pt | = 4,66.8 | + 16 | + 18.8 | = 197,3 |
| Al | = 4,66.2 | + — | + 18.′ | = 27,3. |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C | = 6.2 | | | = 12 |
| Zr | = 6 | + 21.4 | | = 90 |
| Th | = 6.2 | + 21 | + 22.9 | = 231 |
| Si | = 6 | + — | + 22 | = 28 |
| Ti | = 6 | + — | + 22.2 | = 50 |
| Sn | = {6 | + — | + 22.5 | = 116 |
| | {6.2 | + 21.4 | + 22 | = 118 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| N | = 7.2 | | | = 14 |
| Vd | = 7 | + 22.2 | | = 51 |
| Nb | = 7 | + 22.4 | | = 95 |
| Ta | = 7 | + 22.8 | | = 183 |
| As | = 7 | + 22.2 | + 24 | = 75 |
| Sb | = {7 | + 22.3 | + 24.2 | = 121 |
| | {7.4 | + 22 | + 24.3 | = 122 |
| Bi | = {7 | + 22.7 | + 24.2 | = 209 |
| | {7.4 | + 22.6 | + 24.2 | = 208 |
| P | = 7 | + — | + 24 | = 31 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| O | = 8.2 | | | = 16 |
| Cr | = 8 | + 22.2 | | = 52 |
| Mo | = 8 | + 22.4 | | = 96 |
| Wo | = 8 | + 22.8 | | = 184 |
| S | = 8 | + — | + 24 | = 32 |
| Se | = 8 | + — | + 24.3 | = 80 |
| Te | = 8 | + — | + 24.5 | = 128 |

$$B = \frac{6.2 + 7.3}{3} = 11$$

$$Fl = \frac{7.2 + 8.4}{2} = 19$$

$$Cl = \frac{7.2 + 8.5 + 22.4}{4} = 35{,}5$$

$$Br = 7.2 + 8 + 22.2 = 80$$

$$J = 7 + 8.4 + 22.4 = 127.$$

Um die angeführten Regelmässigkeiten in den Atomgewichtsabständen und die Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente innerhalb einer Gruppe zu erklären, ist die einfachste Annahme die, dass die verschiedenen elementaren Atome Combinationen einiger wenigen (nach Obigem 12) Urmaterien sind, deren Atomgewichte durch die 6 Grundzahlen und die 6 Differenzzahlen ausgedrückt werden.

Das Atomgewicht irgend eines Elementes wäre darnach = $A_m + B_n + C_p + D_q$ . . . ., in welcher Formel A, B, C, D . . . . die Atomgewichte, m, n, p, q . . . . die Anzahl der in einem solchen Atomcomplexe enthaltenen Atome der Urmaterie ausdrücken.

Nimmt in einem solchen Atomcomplexe das Element A um die Grösse $\alpha$ zu, so muss auch die electro-chemische Natur dieses Elementes in dem Atomcomplexe um so kräftiger hervortreten.

Dass in der That die Wirklichkeit dieser Voraussetzung entspricht, will ich durch ein Beispiel kurz andeuten.

Es sei
A = 16 das Atomgewicht eines electropositiven Urelements,
B = 3,5 das Atomgewicht eines intermediären Urelements,
C = 17 das Atomgewicht eines electro-negativen Urelements,
und es sollen die Atome derselben die elementaren Atome der Lithiumgruppe bilden, so stehen dieselben in den verschiedenen Atomcomplexen in folgendem Verhältniss:

| | B : | A : | C |
|---|---|---|---|
| Li | 1 | — | — |
| Na | 1 | 0,5 | — |
| K | 1 | 1 | — |
| Rb | 1 | 0,66 | — |
| Cs | 1 | 1,16 | — |
| Ca | 1 | 0,5 | 0,5 |
| Sr | 1 | 0,33 | 0,33 |
| Ba | 1 | 3 | 1 |
| Tl | 1 | 0,66 | 0,16 |
| Pb | 1 | 0,42 | 0,42 |
| Cd | 1 | 0,12 | 0,5 |
| Hg | 1 | 0,14 | 0.5 |
| Mg | 1 | — | 0,5 |
| Zn | 1 | — | 0,75 |
| Jn | 1 | — | 0,62 |
| Cu | 1 | — | 0,86 |
| Ag | 1 | — | 0,77 |
| Au | 1 | — | 1,72 |

Wenn auch die Alkalimetalle in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit zeigen, so finden sich, den angeführten Verhältnisszahlen entsprechend, doch nähere Beziehungen zwischen dem Li, Na und Rb einerseits und dem K und Cs andererseits.

Bei den Erdalkalimetallen steht das Ba seinem Verhalten nach den Alkalimetallen am nächsten und nimmt der basische Character den Verhältnisszahlen entsprechend vom Ba zum Ca stufenweise ab.

Bei den übrigen intermediären Elementen Tl, Pb, Cd und Hg ist das Verhältniss von A zu C nahezu das gleiche und nimmt bei diesen Elementen wie bei den Elementen der electro-negativen Reihe Mg, Zn und Jn mit der Zunahme von C der basische Charakter ab, bis er sich bei den Elementen Cu, Ag und Au fast ganz abschwächt.

Bayerische Staatsbibliothek MÜNCHEN

# Alphabetisches Register.


A.

Abietinsäure 636.
Abklatsche f. Holzschnitte 441.
Abraumsalz, Stassfurter 253, 296.
Absorption 15.
Absorptionscoëfficient 18.
Abtreiben 400.
Acetal 478.
Acetaldehyd 477.
Acetamid 482.
Acetate 480.
Aceton 482.
Acetone 482.
Acetonitril 498.
Acetyl 463.
Acetylchlorid 478.
Acetylen 505.
Acetylperoxyd 478.
Acetylsäure 478.
Acetylverbindungen 477.
Acidimetrie 287.
Ackererde 309.
Aconitin 607.
Acralaldehyd 512.
Acroleïn 512.
Acrylaldehyd 512.
Acrylsäure 512.
Adlervitriol 387.
Aeltere Formeln u. Namen der Verbindungen 77.
Aepfelsäure 516.
Aepfelsaure Salze 517.
Aequivalenz 53.
Aesculin 557.
Aethan 463.
Aether 464, 468.
Aether, gemischte 465.
Aether, zusammengesetzte 464.
Aetherische Oele 664.
Aethersäuren 464.
Aethylacetat 481.
Aethyläther 468.
Aethylalkohol 465.
Aethylamin 474.
Aethylanilin 617.
Aethylborat 472.
Aethylbromid 470.
Aethylbutyrat 518.
Aethylcarbonate 472.
Aethylchlorid 470.
Aethylcyanat 473.
Aethylcyanid 470.
Aethylen 185.
Aethylenacetat 501.
Aethylenäther 501.
Aethylenglycol 501.
Aethylenbichlorid 501.
Aethylenchlorhydrin 501.
Aethylendiamin 502.
Aethylenoxychlorid 501.
Aethylenoxyd 502.
Aethylenverbindungen 501.
Aethylformat 500.
Aethylhydrosulfid 469.
Aethyljodid 470.
Aethylmercaptan 469.
Aethylnitrat 472.
Aethylnitrit 472.
Aethyloxyd 468.
Aethylphosphate 472.
Aethylschwefelsäure 471.
Aethylsilicate 473.
Aethylsulfat, normales 471.
Aethysulfat, saures 471.
Aethylsulfid 469.
Aethylverbindungen 463.
Aethylwasserstoff 463.
Aethylzink 476.
Aetzammoniak 148.
Aetzkali 251.
Aetznatron 237.
Aetzsublimat 395.
Affinirungsprozess 410.
Affinität 37.
„ Momente, welche auf dieselbe Einfluss ausüben 37.
Agentien 37.
Aggregatzustände 14.
Aichmetall 389.
Alabaster 274.
Alanin 508.
Alaun 304.
Alaun, cubischer 305.
„ gebrannter 305.
„ octaëdrischer 305.
„ römischer 305.
Alaunerde 301, 304.
Alaungerberei 577.
Alaunschiefer 304.
Alaunstein 304.
Albumin 559.
Albumine 557.
Albuminate 558.
Albuminoïde 573.
Aldehyd-Ammoniak 477.
„ saures schwefligsaures 477.
Aldehyde 477.
Algarothpulver 384.
Alizarin 630.
Alkali, flüchtiges 235.
Alkalien, fixe 235.
Alkalimetalle 235.
Alkalimetrie 287.
Alkaloïde 602.
„ sauerstofffreie 602.
„ sauerstoffhaltige 604.
Alkalipflanzen 258.
Alkalische Erden 267.
Alkanna 643.
Alkarsin 499.
Alkohol absoluter 466.
Alkoholate 465.
Alkohole 657.
Alkoholometer 467.
Alkoholometrie 467.
Alkoholradicale 463.
Alkoholsäureradicale 463.
Allotropie 81.
Alloxan 582.
Alloxanthin 582.
Alloxanthinsäure 582.
Allyläthyläther 511.
Allylalkohol 511.
Allyljodid 512.
Allylschwefelsäure 511.
Allylsenföl 511.
Allylsulfid 511.
Allylverbindungen 511.
Aloë 638.

Aloïn 638.
Aloëresinsäure 638.
Alpaka 408.
Aluminate 257.
Aluminit 304.
Aluminium 300.
Aluminiumacetate 480.
Aluminiumbronce 388.
Aluminiumchlorid 303.
Aluminiumfluorid 303.
Aluminiumgruppe 299.
Aluminiumhydroxyd 301.
Aluminiumlegirungen 388.
Aluminiumnitrat 306.
Aluminiumoxyd 301.
Aluminiumphosphat 306.
Aluminiumsilicat 307.
Aluminiumsulfat 304.
Aluminiumsulfid 303.
Aluminiumverbindungen
 Entdeckung ders. 315.
 Erkennung ders. 315.
Amalgame 397.
Amalgamationsverfahren 401.
Ameisensäure 499.
Ameisensäureäthyläther 500.
Ameisensaure Salze 499.
Amethyst 227.
Amide 482.
Amidobenzol 617.
Amidobenzoësäure 623.
Amidotoluol 621.
Aminbasen 473.
Amine 473.
Ammoniak 147.
Ammoniakalaun 305.
Ammoniakbasen 473.
Ammoniakflüssigkeit 148.
Ammoniaksalze 263.
Ammonium 261.
Ammoniumacetat 480.
Ammoniumamalgam 262.
Ammoniumalaun 305.
Ammoniumbasen 473.
Ammoniumcarbonate 266.
Ammoniumchlorid 263.
Ammoniumcyanat 462.
Ammoniumferrichlorid 335.
Ammoniumferrosulfat 336.
Ammoniumformat 500.
Ammoniumhydroxyd 262.
Ammoniumhydrosulfid 262.
Ammoniummagnesiumphosphat 297.
Ammoniumnitrat 265.
Ammoniumnitrit 265.
Ammoniumoxalat,
 normales 504.
 saures 504.
Ammoniumoxyd 262.
Ammoniumplatinchlorid 445.
Ammoniumsesquicarbonat 266.
Ammoniumsulfat 265.
Ammoniumsulfid 262.
Ammoniumzinnchlorid 374.
Ammoniumverbindungen,
 Erkennung ders. 267.
Ammoniumverbindungen
 des Kobalts 362.
 des Kupfers 388.
 des Platins 446.
 des Quecksilbers 397.
Amygdalin 557.
Amylalkohol 520.
Amylacetat 520.
Amylbenzol 603.
Amylvalerat 521.
Amylverbindungen 520.
Analyse, chemische 6.
Analyse, Elementar- 454.
Analyse, Gewichts- 285.
Analyse, Maas- 285.
Anatas 375.
Andalusit 300.
Anhydride 66, 67.
Anhydrit 274.
Anhydrobasen 67.
Anhydrosäuren 66.
Anhydrosulfide 68.
Anilide 618.
Anilin 617.
Anilinfarben 621.
Anisöl 634.
Anlassen des Stahls 328.
Antracen 630.
Anthrachinon 630.
Anthracit 182.
Antichlor 243.
Antimon 424.
Antimonate 433.
Antimonblüthe 432.
Antimonbutter 428.
Antimonchlorid 428.
Antimonchlorür 428.
Antimonglanz 435.
Antimonglas 435.
Antimongruppe 423.
Antimonhydroxyd 432.
Antimonite 432.
Antimonium crudum 435.
Antimonlegirungen 436.
Antimonoxyd 431.
Antimonoxychlorid 428.
Antimonpentachlorid 428.
Antimonpentasulfid 436.
Antimonpentoxyd 433.
Antimonsalze 432.
Antimonsäure 433.
Antimonsäureanhydrid 433.
Antimonschwefelleber 435.
Antimontetroxyd 434.
Antimontrichlorid 428.
Antimontrioxyd 431.
Antimontrisulfid 435.
Antimonverbindungen,
 Entdeckung ders. 438.
 Erkennung ders. 437.
Antimonwasserstoff 427.
Antimonzinnober 435.
Anziehungskraft, chem. 37.
Apatit 275.
Appert's Methode zum Conserviren der Nahrungsmittel 601.
Aquae destillatae 631.
Arabin 545.
Argentan 389.
Aromatische Verbindungen 609.
Arragonit 276.
Arak 594.
Arsen 424.
Arsenate 431.
Arsendisulfid 434.
Arsendimethyl 499.
Arsendimethyloxyd 499.
Arsenige Säure 430.
Arsenigsäureanhydrid 429.
Arsenik, weisser 429.
Arsenite 430.
Arsenkobaltkies 363.
Arsennickel 365.
Arsennickelkies 366.
Arsenpentasulfid 434.
Arsensäure 431.
Arsensäureanhydrid 430.
Arsentribromid 428.
Arsentrichlorid 428.
Arsentrifluorid 428.
Arsentrijodid 428.
Arsentrisulfid 434.
Arsenverbindungen,
 Entdeckung ders. 437.
 Erkennung ders. 436.
Arsenwasserstoff 426.
Asa foetida 639.
Asparagin 503.
Asphalt 638.
Asphalt künstlicher 638.

Athmung 566.
Atmosphäre 192.
Atomgewichte, Bestimmung derselben 40.
Atomgewichte, Beziehungen derselben zu den ph. u. ch. Eigenschaften der Elemente 649.
Atomgewichtstafel 44. 652.
Atomistische Lehre 35.
Atropin 607.
Auflösung 15.
Augit 312.
Aurate 411.
Auripigment 434.
Ausdehnungscoëfficient für Gase 28.
Austraterebenten 633.
Auswurfstoffe 579.
Azaleïn 606.
Azoverbindungen 618.

B.

Backsteine 314.
Baldrianöl 617.
Baldriansäure 521.
Balsame 635.
Balsamum copaivae 636.
Balsamum peruvianum 636.
Barium 282.
Bariumcarbonat 285.
Bariumchlorid 284.
Bariumchromat 353.
Bariumhydroxyd 283.
Bariumnitrat 281.
Bariumoxyd 282.
Bariumsulfat 284.
Bariumsulfid 283.
Bariumsuperoxyd 283.
Bariumverbindungen,
Entdeckung ders. 285.
Erkennung ders. 285.
Baryt 283.
Barytwasser 283.
Barytweiss 284.
Basen 66.
Basen organische 602.
Basen Oxy- 66.
Basen Sulfo- 66.
Bassoragummi 546.
Bassorin 546.
Bauchspeichel 569.
Baumwolle 552.
Bauxit 301.
Beinglas 279.
Beizen 302, 647.
Beleuchtung 209.
Benzin 519.
Benzoëharz 637.
Benzoësaure Salze 624.
Benzoglycolaminsäure 569.
Benzo 612.
Benzaldehyd 623.
Benzylalkohol 623.
Benzylchlorid 623.
Berechnungen, stoëchiometrische 48.
Bergamottöl 634.
Bergblau 407.
Bergkrystall 227.
Bergtheer 622.
Berlinerblau 340.
Berlinerblau lösliches 340.
Bernstein 638.
Bernsteincolophonium 638.
Bernsteinöl 638.
Bernsteinsäure 515.
Bernsteinsäureanhydrid 515.
Bernsteinsaure Salze 516.
Beryll 299.
Beryllum 299.
Berylliumchlorid 299.
Berylliumhydroxyd 299.
Berylliumoxyd 299.
Berylliumsulfat 299.
Bessemerstahl 326.
Bezeichnung der Werthigkeit der Elemente 51.
Beziehungen der Gas-Volumgewichte zu den Atom- und Moleculargewichten 49.
Bienenwachs 530.
Bier 592.
Bierbrauerei 592.
Bieressig 597.
Bierwürze 593.
Bi- siehe Di-
Biscuit 313.
Bismuthite 439.
Bittererde 295.
Bittermandelöl 623.
Bittermandelöl künstliches 617.
Bittersalz 297.
Bitterspath 298.
Bitterwasser 296.
Blattgold 410.
Blattgrün 646.
Blauholz 644.
Blausäure 223.
Blei 370.
Blei Frisch- 371.
Blei Werk- 371.
Bleiacetat, normales 480.
Bleiacetat, basisches 481.
Bleibaum 375.
Bleicarbonat 376.
Bleichlorid 375.
Bleichromat 379.
Bleidioxyd 374.
Bleiessig 467.
Bleiglanz 374.
Bleiglätte 373.
Bleiglättepflaster 528.
Bleihydroxyd 373.
Bleijodid 375.
Bleilegirungen 397, 409.
Bleimolybdenat 377.
Bleimonoxyd 373.
Bleimonosulfid 374.
Bleinitrat 376.
Bleioxyd 373.
Bleisäureanhydrid 274.
Bleispath 376.
Bleisuboxyd 373.
Bleisulfat 376.
Bleisulfid 374.
Bleiverbindungen,
Entdeckung ders. 880.
Erkennung ders. 879.
Bleivitriol 376.
Bleiweiss 376.
Bleiweiss Pattinson's 375.
Bleizucker 480.
Bleichkalk 273.
Bleichsalze 120.
Blut 564.
Blutalbumin 560.
Blutfibrin 564.
Blutkörperchen 564.
Blutkohle 181.
Blutlaugensalz, gelbes 338.
Blutlaugensalz, rothes, 339.
Bologneserflaschen 275.
Bor 174.
Boräthyl 476.
Borate 177.
Borax 244.
Borbromid 178.
Borchlorid 175.
Borfluorid 175.
Borfluorwasserstoffsäure 175.
Borneocampher 634.
Borsäure 176.
Borsäureanhydrid 175.
Borsaure Salze 178.
Borstickstoff 178.
Borsulfid 178.
Borverbindungen,
Entdeckung ders. 179.
Erkennung ders. 178.
Branntwein 594.
Branntweinfabrikation 594.

Brasilin 626.
Brauneisenstein 317.
Braunit 342.
Braunkohle 182, 587.
Braunstein 343.
Brausepulver 189.
Brechweinstein 519.
Bremergrün 404.
Brennmaterialien 197.
Brennstahl 327.
Brennstoffe 197.
Brenzcatechin 615.
Brenztraubensäure 518.
Brenzweinsäure 518.
Britanniametall 436.
Brodbäckerei 537.
Brom 97.
Bromide 99.
Bromsäure 123.
Bromsilber 404.
Bromverbindungen,
Erkennung ders. 99.
Bromwasserstoffsäure 99.
Bronce 421.
Brookit 375.
Brod 597.
Brucin 595.
Brucit 309.
Buchbinderlack 624.
Buchenholztheerkreosot 621.
Buntkupfererz 385.
Bürette 13.
Butter 563.
Buttersäure 513.
Buttersäuregährung 597.
Buttersaure Salze 513.
Butylactinsäure 515.
Butylalkohol 414.
Butylalkohol secundärer 514.
Butylalkohol tertiärer 514.
Butylenglycol 515.
Butylverbindungen,
Isomerien ders. 513.
Butylwasserstoff 513.
Butyrate 513.

C.

Cacaobutter 608.
Cacaomasse 608.
Cadmium 368.
Cadmiumchlorid 369.
Cadmiumhydroxyd 368.
Cadmiumlegirungen 441.
Cadmiumoxyd 368.
Cadmiumsulfat 369.
Cadmiumsulfid 369.
Cadmiumverbindungen,
Erkennung ders. 369.
Entdeckung ders. 369.
Caesium 261.
Caffeïn 608.
Calcit 276.
Calcium 268.
Calciumcarbonat 276.
Calciumchlorid 272.
Calciumfluorid 272.
Calciumgruppe 267.
Calciumhydroxyd 268.
Calciumhydrosulfid 272.
Calciummonosulfid 272.
Calciumoxyd 268.
Calciumphosphate 275.
Calciumsilicate 277.
Calciumsulfat 274.
Calciumsulfide 272.
Calciummagnesiumcarbonat 312.
Calciumverbindungen,
Entdeckung ders. 282.
Erkennung ders. 282.
Calomel 395.
Campechenholz 644.
Campher, Borneo- 634.
Campher, gewöhnlicher 634.
Campherarten 634.
Camphersäure 634.
Camphin 633.
Camphinsäure 634.
Campholsäure 634.
Camphresinsäure 634.
Canadischer Balsam 636.
Caprinsäure 521.
Capronsäure 521.
Caproylalkohol 521.
Caprylsäure 521.
Caput mortuum 333.
Caramel 540.
Carbamid 580.
Carbolsäure 514.
Carbonate 189.
Carbonylchlorid 191.
Carbonyldiamid 580.
Carnallit 253, 296.
Carmin 643.
Carminlack 643.
Carminsäure 643.
Carthamin 613.
Caseïn 561.
Cassius Purpur 420.
Catalyse 39.
Cellulose 550.
Cement 271.
Cementkupfer 382.
Cementstahl 327.
Cementwässer 382.
Cer 315.
Cerasin 546.
Cerit 307.
Ceroleïn 530.
Cerotinsäure 530.
Cerylcerotinat 530.
Cetylpalmitinat 522.
Cetylalkohol 522.
Chalcedon 227.
Chamäleon, mineralisches 345.
Chaptalisiren des Weines 592.
Chamottesteine 314.
Chemie, Gebiet ders. 8.
Chemie, Eintheil. ders. 83.
Chilisalpeter 256.
Chinasäure 605.
Chinasilber 389.
Chinidin 605.
Chininsulfat 606.
Chinoïdin 606.
Chinon 616.
Chlor 90.
Chloral 484.
Chloralhydrat 484.
Chlorate 114.
Chlordisulfid 132.
Chlorchromsäureanhydrid 351.
Chloressigsäuren 483.
Chlorhydrine 510.
Chloride 93.
Chlorige Säure 121.
Chlorigsäureanhydrid 120.
Chlorigsaure Salze 121.
Chlorimetrie 289.
Chlorite 121.
Chlorkalk 273.
Chlorkohlenoxyd 191.
Chlormonoxyd 119.
Chlormonosulfid 132.
Chloroform 498.
Chlorophyll 646.
Chlorperoxyd 121.
Chlorpersulfid 132.
Chlorsäure 121.
Chlorsaure Salze 121.
Chlorstickstoff 149.
Chlortrioxyd 120.
Chlorverbindungen,
Entdeckung ders. 97.
Erkennung ders. 97.
Chlorwasser 92.
Chlorwasserstoffsäure 95.
Chocolade 608.

Cholestrin 569.
Chondrin 575.
Christoflemetall 389.
Chrom 348.
Chromalaune 305, 351.
Chromate 351.
Chromchlorür 353.
Chromchlorid 354.
Chromeisenstein 350.
Chromgelb 379.
Chromhydroxyd 350.
Chromhydroxydul 349.
Chromoxyd 349.
Chromoxychlorid 354.
Chromsesquioxyd 350.
Chromsäureanhydrid 351.
Chromverbindungen,
Erkennung ders. 355.
Entdeckung ders. 355.
Chromichlorid 354.
Chromihydroxyd 350.
Chromisulfat 354.
Chromisalze 353.
Chromochlorid 353.
Chromogene 641.
Chromohydroxyd 349.
Chromosalze 353.
Chrysolith 312.
Chrysorhamnin 645.
Chylus 569.
Chymus 569.
Cinchonidin 605.
Cinchonin 605.
Citraconsäure 519.
Citrate 519.
Citrin 227.
Citronenöl 634.
Citronensäure 519.
Citronensaure Salze 519.
Cochenille 643.
Cocosnussölsodaseife 528.
Codeïn 605.
Coerulinschwefelsäure 626.
Cognac 594.
Collodium 552.
Colloïde 25.
Colophonium 636.
Coniin 603.
Conservirung organischer
Körper 600.
Constitutionswasser 109.
Contactsubstanz 39.
Contactwirkung 39.
Convolvulin 557.
Conylen 603.
Copaivabalsam 636.
Copaivaöl 636.
Copaivasäure 636.
Copal 637.
Copalfirniss 637.
Corallin 615.
Cremor tartari 518.
Cresol 521.
Crookesit 398.
Cudbear 642.
Cumol 619.
Cupriammoniumsulfat 388.
Cupriarsenat 387.
Cupriarsenit 387.
Cupricarbonat 387.
Cuprichlorid 386.
Cuprinitrat 387.
Cupriphosphat 387.
Cuprisalze 385.
Cuprisulfat 386.
Cuproacetylchlorid 505.
Cuproacetyloxyd 505.
Cuprochlorid 385.
Cuprohydroxyd 384.
Cuprosalze 385.
Curcuma 645.
Curcumin 645.
Cyan 222.
Cyanide 223.
Cyanit 300.
Cyanmelid 461.
Cyansäure 461.
Cyansaure Salze 461.
Cyanursäure 461.
Cyanverbindungen 459.
Cyanwasserstoffsäure 223.
Cymol 619.

D.

Dammarharz 637.
Dampfdichte 33.
Daphnin 557.
Davy's Sicherheitslampe
202.
Deckkraft 378.
Desinfektionsmittel 183.
Desoxydation 113.
Destillation 19.
Destillation, trockene 181.
Destillirapparat 19, 596.
Destillirtes Wasser 116.
Destillirte Wässer 631.
Dextrin 546.
Dextrose 542.
Diacetamid 483.
Diäthylamin 474.
Dialursäure 582.
Dialyse 25.
Diamant 179.
Diaspor 294.
Diastas 572.
Dichte 26.
Dibrombernsteinsäure 515.
Didym 315.
Diffusion 195.
Dihydroxylbenzol 614.
Dihydroxyltoluol 619.
Dinte, blaue 341.
„ chemische 405.
„ Merk- 405.
„ rothe 644.
„ schwarze 565.
„ sympathetische 361.
Dithionige Säure 134.
Döbereiner's Feuerzeug 87.
Dolomit 312.
Doppelbrechung 27.
Doppelessig 478.
Doppelsalze 71.
Doppelspath 276.
Doppelzersetzung 5.
Drummond's Licht 87.
Ductilität 233.
Dynamit 510.

E.

Eau de Javelle 112, 242.
Eau de Labarraque 242.
Ebonit 640.
Eier 560.
Eieralbumin 560.
Eieröl 560.
Eigelb 560.
Eigenschaften, chemische
u. physikal. 3.
„ electrische 28.
„ magnetische 30.
„ optische 26.
„ thermische 27.
Einfache Körper 5.
Einlochbrenner 201.
Eintheilung der Chemie 83.
Eintheilung der Elemente
und Verbindungen 30.
Eis 113.
Eisen 317.
Eisen, galvanisirtes 329.
„ kaltbrüchiges 325.
„ pyrophorisches 317.
„ rothbrüchiges 325.
Eisenalaune 306.
Eisenbisulfid 333.
Eisenchlorid 334.
Eisenerze 318.
Eisenglanz 331.
Eisengruppe 318.

Eisenhammerschlag 329, 332.
Eisenhydroxyd 331.
Eisenhydroxydul 330.
Eisenhydroxyduloxyd 332.
Eisenjodid 335.
Eisenjodür 335.
Eisenkies 333.
Eisenmonoxyd 330.
Eisenmonosulfid 332.
Eisenoxyd 331.
Eisenoxydul 330.
Eisenoxyduloxyd 332.
Eisenrost 329, 332.
Eisensalmiak 335.
Eisensesquioxyd 331.
Eisensulfat 335.
Eisensulfit 332.
Eisentetroxyd 332.
Eisenverbindungen, Entdeckung ders. 341.
Erkennung ders. 341.
Eisenvitriol 335.
Eisessig 479.
Eiweiss 559.
Eiweisskörper 557.
Elaïdinsäure 524.
Electrochem. Spannungsreihe 29.
Electrolyse 28.
Electrolyt 28.
Elementaranalyse 454.
" qualitative 454.
" quantitative 455.
Elemente 5.
" geradwerthige u. ungeradwerthige 52.
" Gruppirung ders. 130.
" Tafel ders. 44.
Elemiharz 637.
Email 276.
Emulsin 543.
Englischroth 333.
Entglasen 275.
Entstehungszustand 38.
Entzündungstemperatur 199.
Erbium 316.
Erbsenstein 277.
Erdalkalimetalle 267.
Erden 299.
" alkalische 267.
Erdmetalle 299.
Erdöl 517.
Ernährung d. Pflanzen 309.
" d. Thiere 567.
Erythrit 520.
Erythrilnitrat 520.
Erythrinsäure 626.
Essig 479, 597.
Essigäther 481.
Essigbilder 599.
Essigfermente 598.
Essiggährung 597.
Essiggewinnung 597.
Essiggut 593.
Essigmutter 598.
Essigsäure 478.
Essigsäureanhydrid 478.
Essigsaure Salze 480.
Essigsprit 479.
Essigständer 599.
Eucalin 545.
Eudiometer 7.
Euxanthin 629.
Excremente, feste 583.
" flüssige 579.
Expansion 15.
Expansivkraft d. Gase 15.
Experiment 1.
Extractionsmethoden 401.

F.

Färbungen der Flammen 290.
Färberei 647.
Fäulniss 584.
Fäulnissfähige Stoffe 584.
Fäulnisswidrige Substanzen 600.
Fahlerze 403.
Farbenlacke 642.
Farbstoffe 642.
" blaue 644.
" braune u. grüne 646.
" gelbe 645.
" rothe u. violette 642.
Farinzucker 540.
Faserstoff 550.
Fayence 313.
Federsalz 296.
Feinbrennen 401.
Feingehalt 407.
Feinsilber 401.
Feldspath 300.
Fenchelöl 634.
Fermente 583.
Fernambukholz 642.
Ferrate 332.
Ferriacetat 481.
Ferrichlorid 334.
Fericyan 338.
Ferricyanid 337.
Ferricyanwasserstoffsäure 340.
Ferrihydroxyd 331.
Ferrijodid 335.
Ferrinitrat 337.
Ferrioxyd 331.
Ferriphosphate 337.
Ferrisalze 334.
Ferrisulfate 336.
Ferroacetat 480.
Ferrocarbonat 337.
Ferrochlorid 334.
Ferrocyan 338.
Ferrocyanid 337.
Ferrocyanwasserstoffsäure 339.
Ferroferricyanid 340.
Ferrohydroxyd 330.
Ferrojodid 333.
Ferronitrat 337.
Ferrophosphat 337.
Ferrosalze 334.
Ferrosulfat 335.
Fette 525.
Fette thierische 526.
Fette vegetabilische 526.
Fette Oele 525.
Fettkörper 463.
Fettsäuren 486.
Feuervergoldung 413.
Feuerversilberung 408.
Feuerzeug, Döbereiner's 87.
Feuerzeug, Platin- 87.
Feuerzeug, Wasserstoff- 87.
Feurige Schwaden 185.
Fibrin 564.
Fibroin 578.
Fichtenharz 636.
Fischthran 513.
Fischschwanzbrenner 222.
Fixe Alkalien 285.
Flachsfaser 538.
Flamme 206.
Leuchtkraft ders. 211.
Structur ders. 211.
Flammenöfen 208.
Flavin 645.
Flechtenroth 642.
Flechtensäuren 642.
Fledermausbrenner 222.
Fleisch 570.
Fleischbrühe 571.
Fleischextract 571.
Fleischflüssigkeit 571.
Fleischmilchsäure 508.
Fleischkohle 188.
Fleischsaft 571.

Fliegengift 425.
Fliegenstein 425.
Flintglas 274.
Flüchtige Oele 664.
Flüchtigkeit, Einfluss auf die Affinität 37.
Flüchtiges Alkali 235.
Fluor 102.
Fluoraluminium 303.
Fluorborsäure 175.
Fluorcalcium 272,
Fluorverbindungen,
Erkennung ders. 103.
Entdeckung ders. 103.
Fluorwasserstoffsäure 103.
Fluoride 105.
Fluss, feuriger 118.
Fluss, wässriger 118.
Flusssäure 103.
Flussspath 272.
Formate 500.
Formamid 500.
Formeln, chemische 44.
Formeln, empirische 44.
Formeln, rationelle 45.
Formeln, typische 45.
Formonitril 500.
Formylverbindungen 499.
Franzbranntwein 591.
Frannhofer's Linien 293.
Frischblei 371.
Frischherde 324.
Frischprozess 323
Frischstahl 325.
Fruchtessenzen 535.
Fruchtzucker 543.
Fuchsin 621.
Fumarsäure 503.
Fuscokobaltsalze 362.
Fuselöl 506.

G.

Gadolinit 308.
Gährung 587.
„ Alkohol- 588.
„ Buttersäure-597.
„ geistige 588.
„ Milchsäure- 597.
„ schleimige 597.
Gährungsbutylalkohol 500.
Gährungsfähige Stoffe 581.
Gährungsmilchsäure 494.
Gährungswidrige Mittel 600.
Gänze 323.
Galactose 544.
Galläpfelgerbsäure 555.
Galle 569.
Gallensäuren 569.
Gallisiren des Weins 592.
Gallussäure 625.
Galmei 367.
Galvanoplastik 390.
Gangart 321.
Garancine 631.
Garbrennen 303.
Garschlacke 326.
Gas, ölbildendes 185.
Gase, coërcible u. permanente 15.
„ Ausdehnung durch Wärme 28.
„ Verhältniss z. Druck 89.
„ Messen derselben 89.
Gasbeleuchtung 215.
Gasbrenner 220.
Gaskohle 182.
Gaskrug, Liebig'scher 186.
Gasvolumgewichte 41.
Gasuhren 220.
Gaszähler 220.
Gattiren 318.
Gaultheriaöl 625.
Gebläse 214.
Geigenharz 636.
Geïnsäure 587.
Geistige Gährung 588.
Geistige Getränke 468, 591.
Gelatine 575.
Gelbbeeren 645.
Gelbbleierz 379.
Gelbholz 645.
Gemenge 3.
Gerberei 576.
Gerbsäuren 555.
Gerbstahl 327.
Gerbstoffe 535.
Gerstenzucker 541.
Geschmeidigkeit 333.
Gesetz Mariotte's 13.
Gesetz der Erhaltung der Materie 32.
Gesetz d. bestimmten Verbindungsverhältnisse 32.
Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse 33.
Gesetz d. bestimmten Volumverbindungsverhältnisse 34.
Gesetzmässigkeiten bei chemischen Vorgängen 32.
Gespinnstfasern 552.
Gestalt 20.
Getreidebranntwein 595.
Gewerbesalz 238.
Gewicht 10.
Gewicht, specifisches 26.
Gewicht, Volum- 26.
Gewichtsanalyse 285.
Gewichtssystem, franz. 11.
Gichtgase 321.
Gichtmantel 321.
Giftmehl 427.
Glas 278.
Glasofen 278.
Glassatz 278.
Glasur 311.
Glasthränen 279.
Glättgase 420.
Glattbrennen 312.
Glaubersalz 242.
Gleichungen, chemische 46.
Glimmer 300.
Glockenmetall 421.
Glockenspeise 421.
Glucose 542.
Glucosen 536.
Glucoside 551.
Glutin 574.
Glyceride 510.
Glycerin 509.
Glycerine 510.
Glycerinsäure 510.
Glycerylalkohol 509.
Glycocoll 503.
Glycogen 550.
Glycolaminsäure 502.
Glycolate 502.
Glycole 477.
Glycolsäure 502.
Glycolsaure Salze 503.
Glycosen 536.
Glycyrrhizin 557.
Glycocholsäure 565.
Gold 409.
Goldchlorid 412.
Goldchlorür 412.
Goldcyanid 412.
Goldcyanür 412.
Goldgruppe 409.
Goldlegirungen 413.
Goldmonochlorid 412.
Goldmonocyanid 412.
Goldmonoxyd 411.
Goldmonosulfid 412.
Goldmünzen 413.
Goldoxydul 411.
Goldoxyd 411.
Goldpurpur 420.
Goldsäureanhydrid 411.
Goldschwefel 436.
Goldtrichlorid 412.
Goldtricyanid 413.

Goldtrioxyd 411.
Goldtrisulfid 412.
Goldverbindungen,
Erkennung ders. 414.
Entdeckung ders. 414.
Gradiren 238.
Grammengewicht 10.
Granate 300.
Graphit 180.
Graphittiegel 180.
Grauspiesglanz 435.
Grenockit 369.
Grubengas 184.
Grün, Scheel'sches 387.
„ Schweinfurter 481.
Grünspahn 382, 388, 481.
Grundstoffe 5.
Guajacol 615.
Guajakharz 638.
Guajakharzsäure 638.
Guano 566.
Gummiarten 445.
Gummi arabicum 545.
„ elasticum 639.
„ Guttae 639.
„ Myrrhe 639.
Gummiharze 639.
Gummilack 637.
Gummiresinae 639.
Gusseisen 318.
Gussstahl 328.
Gutta-Percha 640.
Gyps 274.

H.

Haarkies 366.
Haarsalz 295.
Hämateïn 644.
Hämatin 565.
Häminkrystalle 565.
Hämoglobin 565.
Hämmerbarkeit 533.
Halogene 104.
Haloïde 104.
Haloidsalze 69.
Hammelstalg 526.
Hammerschlag 332.
Hanffaser 552.
Harn 570.
Harnsäure 582.
Harnsaure Salze 582.
Harnstoff 580.
Harnstoffe, zusammengesetzte 581.
Hartharze 637.
Harze 635.
Harzfirnisse 640.
Harzseifen 528, 635.
Hauerit 350.
Hausenblase 575.
Hausmannit 343.
Haut, thierische 576.
Heerdfrischen 324.
Hefe 588.
Heizanlagen 206.
Heizkraft 205.
Heizstoffe 204.
Heizung 203.
Helleborin 557.
Heteromorphie 79.
Hippursäure 582.
Hirschhornsalz 266.
Hochofen 219.
Hochofengase 321.
Hochofenprozess 320.
Hochofenschlacke 319, 322.
Höllenstein 405.
Hoffmann's Tropfen 468.
Holzalkohol 497.
Holzessig 478.
Holzgas 215.
Holzgeist 497.
Holzkohle 181.
Homobrenzcatechin 621.
Homologe Reihen 457.
Homologe Verbindungen 457.
Homologie 457.
Hopfenöl 534.
Hornblende 312.
Hornsilber 404.
Hornstoff 578.
Humin 587.
Huminsäure 587.
Humus 586.
Humusbildung 586.
Humuskörper 586.
Hydraulischer Mörtel 271.
Hydrargyllit 294.
Hydratwasser 117.
Hydrochinon 615.
Hydrogenium 84.
Hydro-Petrollampe 532.
Hydrosulfyl 119.
Hydrooxygengasgebläse 87.
Hydroxyl 119.
Hydroxylbenzoesäure 623.
Hypochlorite 120.
Hypophosphite 172.
Hyposulfite 142.

I.

Imidbasen 474.
Incrustirende Materien 550.
Indigblau 626.
Indigblauschwefelsäure 626.
Indigcarmin 627.
Indigkomposition 627.
Indigküpe 626.
Indigo 625.
Indigotin 626.
Indigoschwefelsäuren 626.
Indigweiss 626.
Indium 369.
Indiumchlorid 369.
Indiumhydroxyd 369.
Indiumoxyd 369.
Indiumsulfid 369.
Indol 627.
Infusorienerde 229.
Inosinsäure 571.
Inosit 545.
Insektenwachs, chinesisch. 516.
Invertzucker 549.
Inulin 550.
Iridium 448.
Isatin 627.
Isoacetonitril 498.
Isoäthylcyanid 470.
Isobutylalkohol 514.
Isobutylenglycol 514.
Isomethylcyanid 498.
Isobuttersäure 514.
Isomerie 82.
Isomorphie 80.
Isopropionitril 470.
Isopropylalkohol 507.
Isopropyljodid 507.
Itaconsäure 506.

J.

Jalappenharz 638.
Jalappin 557.
Javelle's Lauge 120, 239.
Jod 100.
Jodide 101.
Jodphosphor 165.
Jodsäure 123.
Jodsäureanhydrid 123.
Jodstärke 101.
Jodverbindungen,
Erkennung ders. 101.
Jodwasserstoffsäure 101.
Judenpech 638.

K.

Kältemischungen 117.
Käse 563.
Käsestoff 561.
Kaffee 608.

Kaffeegerbsäure 608.
Kakodyl 499.
Kakodylsäure 499.
Kali 251.
Kalialaun 305.
Kaliglas 278.
Kalihydrat 251.
Kalilauge 251.
Kalisalpeter 255.
Kaliseifen 527.
Kaliwasserglas 260.
Kalium 250.
Kaliumacetat 479.
Kaliumäthylat 452.
Kaliumalaun 304.
Kaliumaluminiumsulfat 304.
Kaliumantimonat 433.
Kaliumaurat 411.
Kaliumbromid 254.
Kaliumcarbonat, normales 258.
„ saures 260.
Kaliumchlorat 254.
Kaliumchlorid 253.
Kaliumchromalaun 354.
Kaliumchromat, normales 352.
„ saures 352.
Kaliumchromisulfat 354.
Kaliumcyanid 254.
Kaliumdichromat 352.
Kaliumdisulfid 253.
Kaliumeisencyanid 239.
Kaliumeisencyanür 338.
Kaliumferrat 332.
Kaliumferrichlorid 334.
Kaliumferricyanid 339.
Kaliumferrocyanid 338.
Kaliumgoldcyanid 412.
Kaliumhydroxyd 251.
Kaliumhydrosulfid 252.
Kaliumhypochlorit 242.
Kaliumjodid 253.
Kaliumlauge 251.
Kaliummanganat 344.
Kaliummetantimonat 433.
Kaliummonosulfid 252.
Kaliummonoxyd 251.
Kaliumnatriumtartrat 518.
Kaliumnitrat 255.
Kaliumoxalat, normales 503.
„ saures 503.
Kaliumoxyd 257
Kaliumpentasulfid 253.
Kaliumpermanganat 316.
Kaliumplatinchlorid 412.
Kaliumpyroantimonat, normales 433.
„ saures 433.
Kaliumsilbercyanid 405.
Kaliumsilicat 260.
Kaliumstibiumtartrat 519.
Kaliumsulfat, normales 255.
Kaliumsulfat, saures 255.
Kaliumsulfid 252.
Kaliumsulfocyanat 462.
Kaliumtartrat, normales 518.
„ saures 518.
Kaliumtetroxyd 251.
Kaliumverbindungen, Entdeckung ders. 261. Erkennung ders. 260.
Kalk 268.
„ fetter 270.
„ gebrannter 268.
„ gelöschter 269.
„ hydraulischer 271.
„ magerer 278.
Kalkbrei 269.
Kalkhydrat 269.
Kalklicht 87.
Kalkmilch 269.
Kalkpflanzen 258.
Kalköfen, continuirliche 269.
Kalköfen, periodische 269.
Kalksinter 276.
Kalkspath 276.
Kalkstein 276.
Kalktuff 277.
Kalkwasser 269.
Kammersäure 138.
Kandiszucker 536.
Kanonenmetall 421.
Kaolin 308.
Kartoffelbranntwein 595.
Kasselergelb 394.
Kautschuk 639.
„ hornisirtes 640.
„ vulkanisirtes 640.
Kautschukkörper 639.
Kelp 100.
Keratin 578.
Kermes 435.
Kerzenbeleuchtung 214.
Kesselstein 277.
Ketone 482.
Kiesel 227.
Kieselerde 227.
Kieselfluorwasserstoffsäure 226.
Kieselgalmei 367.
Kieselguhr 229.
Kieselpflanzen 228.
Kieselsäure 228.
Kieselsäureanhydrid 227.
Kieselsinter 228.
Kieselzinkerz 367.
Kirschgummi 545.
Kirschengeist 594.
Kirschenwasser 594.
Kitte 641.
Kleber 572.
Kleesalz 503.
Kleister 547.
Knallgas 87.
Knallgasgebläse 87.
Knallgold 411.
Knallquecksilber 462.
Knallsäure 462.
Knallsilber 403, 462.
Knoblauchöl 511.
Knochen 573.
Knochenasche 573.
Knochenerde 573.
Knochenkohle 181, 574.
Knochenleim 574.
Knochenmehl 574.
Knorpel 575.
Knorpelleim 575.
Kobalt 357.
Kobaltaluminat 362.
Kobaltammoniumverbindungen 362.
Kobaltbichlorid 360.
Kobaltblüthe 357.
Kobaltchlorür 360.
Kobaltglanz 359.
Kobalthydroxyd 359.
Kobalthydroxydul 358.
Kobaltiaksalze 362.
Kobaltkies 359.
Kobaltmonoxyd 358.
Kobaltmonosulfid 359.
Kobaltnitrat 361.
Kobaltoxyd 359.
Kobaltoxydul 358.
Kobaltoxyduloxyd 359.
Kobaltsesquioxyd 359.
Kobaltsesquisulfid 359.
Kobaltsilicat 361.
Kobaltspeise 359.
Kobaltsulfat 361.
Kobaltsulfid 359.
Kobaltsulfür 359.
Kobalttetroxyd 359.
Kobaltultramarin 362.
Kobaltverbindungen, Entdeckung ders. 362. Erkennung ders. 362.

Kochsalz 238.
Königswasser 153.
Körnerlack 637.
Körper 1.
Körper, einfache und zusammengesetzte 5.
Körperinhalt 10.
Körpermaas, französ. 10.
Kohle 180.
Kohlenhydrate 536.
Kohlenoxyd 190.
Kohlenoxysulfid 192.
Kohlensäuerlinge 186.
Kohlensäure 186.
Kohlensäureanhydrid 186.
Kohlenstoff 179.
Kohlenstoffchlorid 186.
Kohlenstoffchlorür 186.
Kohlenstoffsesquichlorid 186.
Kohlenstoffsulfid 192.
Kohlenstoffsuperchlorid 186.
Kohlenstofftetrachlorid 186.
Kohlenstoffverbindungen, Entdeckung ders. 224. Erkennung ders. 224.
Kohlenwasserstoffgas, leichtes 184.
„ schweres 185.
Koks 182.
Korn d. Silbermünzen 407.
Kornbranntwein 594.
Korund 301.
Kraft 1.
Krapp 630.
Krappfarbstoffe 630.
Krapplack 630.
Kreatin 571.
Kreatinin 571.
Kreide 277.
Kreosol 621.
Kreosot 614, 621.
Kreuzbeeren 645.
Krümelzucker 542.
Kryolith 303.
Krystall 20.
Krystallographie 20.
Krystalloïde 25.
Krystallsysteme 21.
Krystallwasser 117.
Kühlapparat 119.
Kümmelöl 634.
Kuhbutter 563.
Kupfer 380.
Kupferacetat, basisches 481.
„ normales 481.
Kupferammoniumverbindungen 388.
Kupferarsenat 387.
Kupferarsenit 387.
Kupferarsenitacetat 482.
Kupferbioxyd 383.
Kupfercarbonate 387.
Kupferchlorid 386.
Kupferchlorür 385.
Kupferglanz 385.
Kupferhammerschlag 382.
Kupferhydroxyd 384.
Kupferhydroxydul 383.
Kupferindig 385.
Kupferkies 385.
Kupferlasur 388.
Kupferlegirungen 388.
Kupfernickel 366.
Kupfernitrat 387.
Kupferoxyd 384.
Kupferoxydul 383.
Kupferphosphat 387.
Kupfersäureanhydrid 383.
Kupfersalze 385.
Kupferschwärze 384.
Kupferstein 380.
Kupfersulfat 386.
Kupfersulfid 385.
Kupfersulfür 385.
Kupferverbindungen, Entdeckung ders. 391. Erkennung ders. 390.
Kupfervitriol 386.

L.

Labaraque's Lauge 242.
Lacke 302, 642.
Lackfarben 302, 642.
Lackfirnisse 640.
Lactaminsäure 509.
Lactate 509.
Lactid 509.
Lactose 512.
Lakmus 644.
Lampen 214.
Laming'sche Masse 219.
Lanthan 315.
Lapis causticus 251.
Lasurstein 314.
Leberthran 526.
Leblanc's Verfahren 245.
Leder 576.
Legirungen 234.
des Aluminiums 388.
des Antimons 436.
des Bleis 421, 436.
des Cadmiums 441.
Legirungen
des Goldes 413.
des Kupfers 388, 421.
des Nickels 388.
des Quecksilbers 397.
des Silbers 407.
des Wismuths 441.
des Zinks 388.
des Zinns 421.
Legumin 564.
Lehm 306.
Leichtmetalle 235.
Leim 574.
„ flüssiger 575.
Leimsubstanzen 573.
Leimzucker 503.
Leinöl 524.
Leinölfirniss 529.
Lepidolith 256.
Letternmetall 436.
Leuchtgas 215.
Leuchtstoffe 210.
Levulose 543.
Lichenin 550.
Licht, Drumond's 87.
„ Beziehungen zur Affinität 38.
Lichtbildnerei 405.
Liebig'scher Gaskrug 187.
Ligroine 532.
Linksweinsäure 519.
Lithium 261.
Lochbrenner 220.
Löschen des Kalks 269.
Löslichkeit
der festen Körper 15.
der Gase 17.
Löslichkeitscoëfficient 16.
Lösung 15.
Lösungen,
gesättigte 15.
übersättigte 16.
titrirte 285.
Löthigkeit d. Silbers 407.
Löthen 244.
Löthrohr 209.
Lohgerberei 577.
Loth 244.
Luft, atmosphärische 192.
Luftmörtel 270.
Luftpyrometer 20.
Lumpenzucker 540.
Luppe 325.
Lustgas 157.
Luteokobaltsalze 362.
Luteolin 629.

M.


Maassanalyse 285.
Maassesystem, französ. 11.
Magensaft 569.
Magisterium Bismuthi 441.
Magnesia 295.
„ alba 298.
„ gebrannte 295.
Magnesit 298.
Magnesium 294.
Magnesiumcarbonat 297.
Magnesiumchlorid 295.
Magnesiumhydroxyd 295.
Magnesiumoxyd 295.
Magnesiumphosphat 297.
Magnesiumsilicat 298.
Magnesiumsulfat 296.
Magnesiumsulfid 295.
Magnesiumverbindungen, Entdeckung ders. 299. Erkennung ders. 299.
Magneteisenstein 332.
Magnetkies 333.
Maischprozess 593.
Malachit 387.
Maleïnsäure 516.
Malate 516.
Malonsäure 509.
Mangan 341.
Manganalaune 306, 347.
Manganate 344.
Manganbioxyd 343.
Manganbisulfid 347.
Manganblende 356.
Manganchlorid 347.
Manganchlorür 347.
Manganglanz 346.
Manganhydroxyd 342.
Manganhydroxydul 342.
Manganichlorid 347.
Manganihydroxyd 342.
Manganisalze 347.
Manganisulfat 348.
Manganit 343.
Manganmonoxyd 342.
Manganmonosulfid 346.
Manganocarbonat 348.
Manganochlorid 347.
Manganohydroxyd 342.
Manganosalze 347.
Manganosulfat 347.
Manganoxyd 342.
Manganoxydul 342.
Manganoxyduloxyd 343.
Mangansesquioxyd 342.
Manganspath 348.
Mangansulfür 346.
Mangansuperoxyd 334.
Mangantetrachlorid 347.
Mangantetroxyd 343.
Manganverbindungen, Entdeckung ders. 348. Erkennung ders. 348.
Manna 522.
Mannit 522.
Mannitsäure 522.
Mannylnitrat 522.
Marienglas 274.
Markasit 333.
Marmor 276.
Mariotte's Gesetz 13.
Marsch'sche Arsenprobe 437.
Massicot 373.
Mastix 637.
Materie 1.
Mauve 622.
Mauveïn 622.
Maximumsalze 75.
Maximumchromsalze 354.
Maximumeisensalze 334.
Maximumkupfersalze 386.
Maximummangansalze 347.
Maximumquecksilbersalze 394.
Maximumzinnsalze 419.
Meconin 605.
Meconsäure 605.
Meersalz 239.
Meerschaum 298.
Melasse 539.
Melezitose 542.
Melis 540.
Melitose 542.
Mennige 374.
Mercaptan 469.
Mercaptide 469.
Mercurammoniumverbindungen 397.
Mercuriammoniumchlorid 397.
Mercurichlorid 397.
Mercuricyanid 396.
Mercurijodid 396.
Mercurinitrat 396.
Mercurisalze 394.
Mercurisulfat 396.
Mercurisulfocyanat 462.
Mercurius solubilis Hahnemanni 397.
Mercurochlorid 395.
Mercuroammoniumnitrat 307.
Mercurojodid 396.
Mercuronitrat 396.
Mercurosalze 394.
Mercurosulfat 396.
Mergel 276.
Merktinte 405.
Mesaconsäure 519.
Messing 388.
Messkolben 12.
Metallalbuminate 558.
Metaldehyd 477.
Metalle 30, 231.
Metalle der Alkalien 235.
„ der Aluminiumgruppe 299.
„ der alkalischen Erden 267.
„ d. Antimongruppe 224.
„ d. Calciumgruppe 267.
„ der Erden 299.
„ der Eisengruppe 316.
„ der Goldgruppe 409.
„ der Kaliumgruppe 235.
„ der Kobaltgruppe 357.
„ der Kupfergruppe 370.
„ der Platingruppe 442.
„ der Silbergruppe 399.
„ d. Vanadingruppe 448.
„ d. Wolframgruppe 349.
„ d. Zinkgruppe 363.
„ d. Zinngruppe 414.
„ edle 234.
„ Eintheilung der 30.
„ Leicht- 30.
„ Schwer- 30.
Metallhydroxyde 110.
Metalloxyde 110.
„ Reduction ders. 111.
Metallsafran 435.
Metamerie 60.
Metantimonate 433.
Metantimonsäure 433.
Metaphosphate 170.
Metaphosphorsäure 170.
Metastannate 418.
Metatitansäure 422.
Metawolframsäure 450.

Metazinnsäure 418.
Metermaass 11.
Meth 580.
Methylaldehyd 499.
Methyläther 497.
Methylalkohol 497.
Methylbrenzcatechin 601.
Methylbromid 498.
Methylchlorid 498.
Methylconiin 603.
Methylcyanid 498.
Methyljodid 498.
Methyloxyd 497.
Methyltheobromin 608.
Methylwasserstoff 184, 497.
Miargyrit 422.
Milch 561.
Milchglas 278.
Milchsäure 508.
Milchsäureanhydrid 508.
Milchsäuregährung 597.
Milchsaure Salze 508.
Milchzucker 542.
Mineralblau 388.
Mineralgrün 388.
Mineralisches Chamäleon 344.
Mineralquellen 116.
Mineralöle 530.
Mineraltheer 638.
Mineralwasser 116.
Minimumchromsalze 353.
Minimumeisensalze 334.
Minimumkupfersalze 385.
Minimummangansalze 347.
Minimumquecksilbersalze 394.
Minimumsalze 75.
Minimumzinnsalze 419.
Mirbanöl 617.
Mörtel, Luft- 270.
„ Wasser 271.
Mohnöl 525.
Molecül 36.
Moleculargewicht, Bestimmung ders. 40.
Molecülverbindungen 64.
Molken 563.
Molybdän 451.
Molybdänbisulfid 451.
Molybdänchloride 451.
Molybdänglanz 451.
Molybdänpentoxyd 451.
Molybdänsesquioxyd 451.
Molybdänsäureanhydrid 451.
Molybdäntrisulfid 451.
Monochlorbenzol 613.
Monochloressigsäure 483.
Monochlortoluol 621.
Monohydroxylbenzol 613.
Monohydroxyltoluol 621.
Monothionsäuren 133.
Mordants 302, 647.
Morin 645.
Morphin 605.
„ chlorwasserstoffsaures 605.
„ essigsaures 605.
Moscovade 540.
Münzgewicht 407.
Mundleim 574.
Murexyd 582.
Muskatbutter 527.
Muskelfibrin 570.
Mussivgold 372.
Mycose 542.
Myronsäure 557.
Myrosin 557.
Myrrhe 639.


N.


Nahrungsstoffe der Pflanzen 309.
Nahrungsstoffe d. Thiere 568.
Naphta 532.
Naphtalin 627.
Naphtalinfarbstoffe 628.
Naphtylamin 628.
Narceïn 605.
Narcotin 605.
Natrium 235.
Natriumacetat 480.
Natriumäthyl 476.
Natriumäthylat 469.
Natriumalaun 306.
Natriumaluminiumsulfat 306.
Natriumammoniumphosphat 266.
Natriumaurohyposulfit 412.
Natriumborat 244.
Natriumcarbonat, normales 245. saures 248.
Natriumchlorid 238.
Natriumhydroxyd 437.
Natriumhypochlorit 242.
Natriumhyposulfit 241.
Natriumlauge 237.
Natriummetastannat 418.
Natriumnitrat 243.
Natriumnitroprussid 461.
Natriumoxyd 236.
Natriumphosphat 243.
Natriumplatinchlorid 443.
Natriumsilicat 249.
Natriumstannat 418.
Natriumsulfantimonat 436.
Natriumsulfat, normales 242.
„ saures 242.
Natriumsulfide 238.
Natriumverbindungen, Entdeckung ders. 250. Erkennung ders. 249.
Natriumwasserglas 249.
Natron 236.
Natronalaun 307.
Natronglas 278.
Natronhydrat 237.
Natronlauge 237.
Natronsalpeter 243.
Natronseifen 527.
Natronwasserglas 249.
Naturerscheinung 1, chem. u. physikal. 2.
Nelkenöl 617.
Neublau 634.
Neugelb 397.
Neusilber 389.
Nichtmetalle 30.
Nickel 357.
Nickelbichlorid 361.
Nickelchlorür 361.
Nickelglanz 359.
Nickelhydroxyd 359.
Nickelhydroxydul 359.
Nickellegirungen 389.
Nickelmonoxyd 359.
Nickelmonosulfid 359.
Nickelnitrat 361.
Nickeloxyd 359.
Nickeloxydul 359.
Nickelsesquioxyd 359.
Nickelspeise 359.
Nickelsulfat 361.
Nickelsulfür 359.
Nickelverbindungen, Erkennung ders. 362. Entdeckung ders. 362.
Nicotin 603.
Niederschlagsarbeit 371.
Niob 449.
Nitrate 154.
Nitrilbasen 474.
Nitrile 474.
Nitrite 156.
Nitrobenzol 616.
Nitrobenzoësäure 624.
Nitrogen 146.
Nitroglycerin 510.

Nitromannit 508.
Nitronaphtalin 628.
Nitroprussidnatrium 461.
Nitroprussidverbindungen 461.
Nitrotoluol 621.
Nitroverbindungen 153.
Nobel's Sprengöl 510.
Nomenclatur 72.
Nordhäuser Schwefelsäure 140.
Normallösungen 286.
Normalnatronlösung 286.
Normaloxalsäure 287.
Nussöl 525.

O.

Oberhefe 590.
Obstessig 599.
Obstwein 592.
Ockererde 302.
Oefen 208.
Oelbildendes Gas 185.
Oele, ätherische 631.
Oele, fette 525.
Oele, Firniss- 525.
Oele, nicht trocknende 525.
Oele, trocknende 525.
Oelfirnisse 641.
Oelgas 215.
Oelsäure 524.
Oelsäurereihe 495.
Oelsaure Salze 524.
Oelsüss 509.
Ofenschwärze 180.
Oleate 524.
Oleïn 524.
Olibanum 637.
Olivenöl 525.
Opal 227.
Operment 434.
Opium 605.
Opiumtinktur 605.
Orceïn 642.
Orcin 642.
Organische Verbindungen 453.
Orlean 646.
Orseille 642.
Orsellinsäure 642.
Orsellsäure 642.
Osmium 448.
Oxalate 504.
Oxalsäure 503.
Oxalsaure Salze 504.
Oxalursäure 582.
Oxamid 504.
Oxaminsäure 505.
Oxyde, basische 110.
Oxyde, indifferente 110.
Oxyde, salzartige 111.
Oxyde, saure 110.
Oxyanthracen 630.
Oxybasen 66.
Oxydation 111.
Oxydationsflamme 209.
Oxydationsstufen 110.
Oxydirtes Wasser 118.
Oxygen 105.
Oxyphensäure 601.
Oxysalze 68.
Oxysäuren 64.
Ozokerit 519.
Ozon 108.
Ozonometer 109.

P.

Palladium 447.
Palmitin 523.
Palmitinate 523.
Palmitinsäure 523.
Palmitinsaure Salze 523.
Palmöl 525.
Palmölseife 527.
Papaverin 605.
Papier 553.
Parabansäure 582.
Paraffin 534.
Paraffinöl 533.
Parahydroxylbenzoësäure 623.
Paraldehyd 477.
Passauer Tiegel 180.
Pechblende 355.
Pech, Fass- 626.
Pech, schwarzes 636.
Pech, Schuster- 636.
Pech, weisses 636.
Pectin 554.
Pectinkörper 554.
Pectose 554.
Pentathionsäure 143.
Pepsin 569.
Perchlorate 123.
Pergamentpapier 551.
Permanentweiss 284.
Permanganate 345.
Persio 642.
Perubalsam 636.
Petiotisiren des Weins 592.
Petrefacten 228.
Petroleum 531.
Petroleumäther 532.
Petroleumgas 215.
Pfefferöl 617.
Pflanzenalbumin 561.
Pflanzenaschen 258.
Pflanzenbasen 602.
Pflanzenfette 526.
Pflanzenfibrin 572.
Pflanzenkäsestoff 564.
Pflanzenleim 572.
Pflanzenzellstoff 550.
Pflaster 528.
Phänomen 1.
Phenol 614.
Phenyl 617.
Phenylalkohol 514.
Phenylamin 617.
Phenylbraun 615.
Phlogiston 198.
Phloridzin 557.
Phloroglucin 616.
Phönicinschwefelsäure 626.
Phosgengas 191.
Phosphate 167.
Phosphide 162.
Phosphite 171.
Phosphor 158.
Phosphor rother 161.
Phosphorbromide 165.
Phosphorchlorid 164.
Phosphorchlorür 164.
Phosphorige Säure 171.
Phosphorigsäureanhydrid 70.
Phosphorigsaure Salze 71.
Phosphorit 158.
Phosphorjodide 165.
Phosphormonosulfid 172.
Phosphoroxychlorid 165.
Phosphorpentachlorid 164.
Phosphorpentasulfid 172.
Phosphorpflanzen 258.
Phosphorsalz 266.
Phosphorsäure 166.
Phosphorsäuranhydrid 166.
Phosphorsäuren, Theorie derselben 165.
Phosphorsaure Salze 167.
Phosphortrichlorid 164.
Phosphortrisulfid 172.
Phosphorverbindungen, Entdeckung ders. 173. Erkennung ders. 172.
Phosphorwasserstoff 162.
Photogen 534.
Photographie 435.
Phyllocyanin 646.
Phylloxanthin 646.
Phtalsäure 629.
Pigmente 641.
Pikrinsäure 614.

Pinksalz 419.
Piperidin 608.
Piperin 607.
Piperinsäure 608.
Pipette 13.
Plastischer Schwefel 120.
Platin 442.
Platinammoniumverbindungen 446.
Platinbichlorid 445.
Platinbicyanid 445.
Platinchlorid 445.
Platinchlorür 445.
Platincyanür 445.
Platinerze 442.
Platinfeuerzeug 87.
Platinhydroxyd 445.
Platinhydroxydul 444.
Platinmetalle 442.
Platinmohr 444.
Platinocyankalium 446.
Platinocyankupfer 446.
Platinocyanmagnesium446.
Platinocyanwasserstoff446.
Platinoyxd 445.
Platinoxydul 444.
Platinsalmiak 445.
Platinsulfide 445.
Platinschwamm 444.
Platinschwarz 444.
Platintetrachlorid 445.
Platinverbindungen,
Entdeckung ders. 447.
Erkennung ders. 447.
Polychroit 629.
Polymerie 82.
Polymorphismus 80.
Polythionsäuren 133.
Pomeranzenöl 634.
Populin 557.
Porzellan 313.
Porzellan Reaumur'sches 275.
Porzellanerde 308.
Porzellanofen 312.
Porzellanthon 308.
Potasche 258.
Präcipitat, weisser 397.
Präparirsalz 418.
PrismatischerSchwefel 125.
Probelösungen 286.
Propenylchloride 510.
Propenylnitrat 510.
Propenylpalmitinat 523.
Propenylstearinat 524.
Propenyloleat 524.
Propionate 406.
Propionitril 457.
Propionsäure 506.
Propionsaure Salze 506.
Propylalkohol 506.
Propylenalkohol 507.
Propylenglycol 507.
Propylverbindungen,
Isomerien der 506.
Propylwasserstoff 505.
Proteïnstoffe 558.
Prozesse, chemische 2.
Ptyalin 569.
Puddelfrischen 324.
Puddelofen 324.
Puddelstahl 326.
Pudlingsprozess 324.
Purpureokobaltsalze 362.
Purpurin 614.
Purpursäure 582.
Purpurschwefelsäure 626.
Purée 646.
Puzzuolanerde 266.
Pyrit 333.
Pyrogallussäure 616.
Pyrolusit 343.
Pyrophosphate 169.
Pyrophosphorsäure 169.
Pyrophosphorsaure Salze 169.
Pyroxylin 552.

Q.

Quantivalenz der Elemente 50.
Quarz 227.
Quecksilber 391.
Quecksilberchlorid 395.
Quecksilberchlorür 395.
Quecksilbercyanid 396.
Quecksilberhornerz 395.
Quecksilberjodid 396.
Quecksilberjodür 396.
Quecksilbermercaptid 69.
Quecksilberoxyd 393.
Quecksilberoxydul 393.
Quecksilberpräcipitat; weisser 397.
Quecksilbersublimat 395.
Quecksilbersulfid 393.
Quecksilbersulfür 393.
Quecksilberverbindungen,
Entdeckung ders. 398.
Erkennung ders. 398.
Quellsäure 586.
Quellsatzsäure 586.
Quercitrin 645.
Quercitron 645.
Quickwasser 397.

R.

Radicale 55.
Raffinade 539.
Ranzigwerden d. Fette 526.
Rapsöl 525.
Rattengift 160.
Rauchtabakfabrikation604.
Raumverhältnisse gasförmiger Verbindungen 49.
Rauschgelb 434.
Reagentien 83.
Realgar 434.
Rechtsweinsäure 517.
Reduction 113.
Reductionsflamme 209.
Regenwasser 115.
Reissblei 180.
Reibzündhölzchen 160.
Reservage 648.
Resorcin 616.
Respiration 566.
Rhodankalium 462.
Rhodium 448.
Rindstalg 526.
Röstarbeit 371.
Rösten 129.
Roheisen 318.
Rohkupfer 380.
Rohschlacke 325.
Rohschwefel 124.
Rohstahl 325.
Rohstein 380.
Rohzucker 539.
Rohrzucker 536.
Romancement 266.
Rosanilin 617.
Roseïn 617.
Rose's Metallgemisch 441.
Roseokobaltsalze 362.
Rosettenkupfer 380.
Rosten 329.
Rothbleierz 379.
Rotheisenstein 331.
Rothgerberei 576.
Rothgültigerz 422.
Rothholz 642.
Rothkupfererz 483.
Rothzinkerz 365.
Rubidium 261.
Rubin 301.
Rubierythrinsäure 630.
Rum 594.
Russ 182.
Ruthenium 448.
Rutil 375.

S.

Saccharate 541.
Saccharimetrie 544.
Sacharose 536.

Sämischgerberei 576.
Säuerlinge 116, 188.
Säureanhydride 65.
Säuren 65.
„ Haloid- 65.
„ monohydrische 65.
„ Oxy- 65.
„ polyhydrische 65.
„ Sulfo- 65.
„ wasserfreie 65.
Säureradicale 65.
Safflor 643.
Safflorgelb 643.
Saffran 646.
Saftgrün 647.
Sago 550.
Salicin 556.
Salicylaldehyd 625.
Salicylsäure 624.
Saligenin 556.
Saliretin 556.
Salmiak 263.
Salmiakgeist 148.
Salpeter 255.
Salpeterplantagen 255.
Salpetersäure 151.
„ rothe rauchende 153.
Salpeteräther 472.
Salpetersäureanhydrid 151.
Salpetersalzsäure 153.
Salpetersaure Salze 154.
Salpetrige Säure 155.
Salpetrigsäureanhydrid 155.
Salpetrigsaure Salze 156.
Salpetrigsaures Ammoniak 265.
Salzbildner 104.
Salzbildung 69.
Salze 68.
„ basische 69.
„ Doppel- 71.
„ Haloid- 68.
„ normale 69.
„ Oxy- 69.
„ saure 69.
„ Sulfo- 69.
Salzgärten 239.
Salzsäure 95.
Salzsoolen 239.
Sandarac 637.
Sandaracfirniss 640.
Sandelholz 642.
Sandstein 223.
Santalin 643.
Saphir 301.
Saponin 557.
Sassolin 176.
Sarkin 571.
Sauerbrunnen 188.
Sauerstoff 105.
„ activer 108.
Sauerstoffsäuren 65.
Sauerstoffsalze 69.
Schaumweine 592.
Scheele's Grün 387.
Scheelit 376.
Scheidewasser 152.
Schellack 637.
Schellackfirnisse 640.
Scherbenkobalt 424.
Schieferkohle 181.
Schiessbaumwolle 252.
Schiesspulver 257.
Schlacke 282, 323, 325.
Schlagende Wetter 184.
Schleimharze 638.
Schleimige Gährung 597.
Schleimzucker 543.
Schlippe's Salz 436.
Schmelz 276.
Schmelzbarkeit 14.
Schmelzpunkt 14.
Schmelzstahl 328.
Schmiedeisen 323.
Schmieröl 532.
Schmieröle 525.
Schmierseifen 527.
Schnellessigfabrikation 597.
Schnellloth 244.
Schnittbrenner 220.
Schnupftabakfabrikation 604.
Schriftgiessermetall 436.
Schrot der Silbermünzen 407.
Schusterpech 636.
Schwaden, feurige 184.
Schwarzkupfer 380.
Schwefel 124.
Schwefelammonium 262.
Schwefelblumen 124.
Schwefeldioxyd 133.
Schwefelkohlenstoff 192.
Schwefelkies 333.
Schwefelleber 252.
Schwefelmilch 126.
Schwefelsäure 136.
„ Nordhäuser 140.
„ rauchende 140.
Schwefelsäure-Aethyläther 471.
Schwefelsäureanhydrid 135.
Schwefelsaure Salze 141.
Schwefeltrioxyd 135.
Schwefelverbindungen, Erkennung ders. 144. Entdeckung ders. 144.
Schwefelwässer 130.
Schwefelwasser 131.
Schwefelwasserstoff 129.
Schwefelwasserstoffwasser 131.
Schweflige Säure 134.
Schwefligsäureanhydrid 133.
Schwefligsaure Salze 135.
Schweineschmalz 516.
Schweinfurtergrün 431.
Schweiss 576.
Schweissbarkeit 317.
Schwermetalle 30.
Schwerspath 284.
Secretage 417.
Seifen 527.
Seignettesalz 518.
Sel d'or 411.
Selen 144.
Senarmontit 381.
Senföl 511.
Senfteig 511.
Serpentin 298.
Sicherheitslampe 202.
Siderallicht 87.
Siedepunkt 14.
Siedepunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen 458.
Siegellack 637.
Sienische Erde 302.
Silber 399.
Silberblick 400.
Silberbromid 404.
Silberchlorid 404.
Silbercyanid 404.
Silberglätte 373.
Silberglanz 403.
Silbergruppe 399.
Silberhornerz 404.
Silberjodid 404.
Silberlegirungen 407.
Silbermünzen 407.
Silbernitrat 405.
Silberoxyd 402.
Silberoxydul 402.
Silberplattirung 408.
Silberspiegel 408.
Silbersulfat 405.
Silbersulfid 403.
Silbersuperoxyd 403.

Silberverbindungen,
Entdeckung ders. 409.
Erkennung ders. 409.
Silicate 229.
Silicium 225.
Siliciumäthyl 476.
Siliciumbromid 226.
Siliciumchlorid 226.
Siliciumfluorid 226.
Siliciumhydroxyd 230.
Siliciumstickstoff 230.
Siliciumsulfid 230.
Siliciumverbindungen,
Entdeckung ders. 231.
Erkennung ders. 230.
Siliciumwasserstoff 226.
Smalte 363.
Smaragd 299.
Smirgel 301.
Soda 245.
Sodaseifen 527.
Solanin 543.
Solaröl 534.
Sonnenatmosphäre, chemische Zusammensetzung 294.
Sonnenspectrum 282.
Soole, künstliche 238.
Soole, natürliche 238.
Sorbin 545.
Spannungsreihe, electrochemische 29.
Spaltbarkeit d. Krystalle 25.
Spaltungsflächen 25.
Spatheisenstein 337.
Specifische Wärme 29.
Specifisches Gewicht 26.
Speckstein 298.
Spectralanalyse 290.
Spectroskop 292.
Speichel 569.
Speisebrei 569.
Speiskobalt 359.
Sphärosiderit 337.
Spiegeleisen 326.
Spiegelmetall 409.
Spiessglanzbutter 428.
Spiritus 594.
Spiritusfabrikation 594.
Spratzen 381.
Sprengöl Nobel's 510.
Sprödglaserz 403.
Sprudelstein 277.
Stabeisen 323.
Stärke 547.
Stärkegummi 546.
Stärkemehl 547.
Stärkesyrup 512.
Stärkezucker 512.
Stahl 325.
Stahlwässer 338.
Stalactiten 277.
Stalagmiten 277.
Stangenschwefel 124.
Stanniol 415.
Stannate 419.
Stannisalze 419.
Stannosalze 419.
Status nascens 38.
Staurolith 300.
Stearin 524.
Stearinate 524.
Stearinkerzen 529.
Stearinsäure 583.
Stearinsaure Salze 524.
Stearopten 632.
Steine, feuerfeste 315.
Steingut 313.
Steinkohle 182, 587.
Steinkohlengas 215.
Steinkohlentheerkreosot 614.
Steinöl 531.
Steinsalz 238.
Steinzeug 313.
Stereochromie 249.
Sterrometall 408.
Stickoxyd 156.
Stickoxydul 157.
Stickstoff 146.
Stickstoffeisen 317.
Stickstoffgruppe 146.
Stickstoffoxyd 156.
Stickstoffoxydul 157.
Stickstoffperoxyd 154.
Stickstoffsäuren 150.
Stickstoffsulfid 157.
Stickstofftitan 375.
Stickstoffverbindungen,
Erkennung ders. 157.
Entdeckung ders. 158.
Stöchiometrie 32.
Stöchiometrische Berechnungen 48.
Stocklack 637.
Stoff 1.
Stoffe, einfache 5.
Storax 636.
Strahlkies 333.
Strass 279.
Strontian 283.
Strontianit 285.
Strontium 282.
Strontiumcarbonat 285.
Strontiumchlorid 284.
Strontiumhydroxyd 283.
Strontiumnitrat 284.
Strontiumoxyd 283.
Strontiumsulfat 284.
Strontiumsulfid 283.
Strontiumverbindungen,
Entdeckung ders. 285.
Erkennung ders. 285.
Strychnin 607.
Stuck 274.
Sublimat 395.
Sublimation 120.
Substanz 1.
Substitution 4.
Succinamid 516.
Succinaminsäure 516.
Succinate 516.
Succinimid 516.
Succinychlorid 516.
Sulfäther 469.
Sulfantimonate 435.
Sulfantimonite 434.
Sulfate 141.
Sulfide 128.
Sulfite 134.
Sulfobasen 67.
Sulfocyansäure 462.
Sulfosäuren 65.
Sulfosalze 69.
Sulfur auratum 436.
Sumpfgas 184.
Superoxyde 70.
Superphosphat 276.
Sylvin 237.
Symbole, chemische 43.
Sympathetische Dinte 361.
Synthese 6.
Syntonin 570.
Syrup 536.

T.

Tafelsenfe 511.
Talgkerzen 529.
Talgseife 528.
Talk 298.
Talkerde 295.
Tannin 556.
Tantal 449.
Tantalit 376.
Tartrate 518.
Taurocholsäure 569.
Tellur 145.
Tension, der Gase 15.
Terebenten 633.
Terephtalsäure 633.
Terpene 632.
Terpentin 635.
Terpentincampher 633.

Terpentinmonohydrochlorid 633.
Terpentinöl 632.
„ salzsaures 633.
Terpentinölfirnisse 641.
Terpentinölhydrat, flüssiges 633.
Terpin 633.
Teträthylammoniumhydroxyd 476.
Teträthylammoniumjodid 475.
Tethrathionsäure 143.
Thallium 398.
Thalliumalaun 399.
Thalliumchloride 399.
Thalliumhydroxydul 399.
Thalliummonoxyd 399.
Thalliumoxydul 399.
Thalliumsulfid 399.
Thebaïn 605.
Thee 609.
Theer 634.
Theeröle 533.
„ leichte 534.
„ schwere 534.
Theerwasser 216.
Theilbarkeit 35.
Thenard's Blau 364.
Theobromin 608.
Theorie der Atome und Molecüle 35.
Thesseralkies 363.
Thiacetsäure 481.
Thierfette 516.
Thierkohle 181.
Thon 307.
Thonerde 301.
Thonerdehydrat 301.
Thonwaaren 311.
Thorerde 423.
Thorium 423.
Thorit 423.
Tiegel, Graphit- 181, 314.
„ hessische 314.
„ Passauer 181, 314.
Tincturen 454.
Tinkal 244.
Tischlerpolitur 640.
Titan 422.
Titanbisulfid 422.
Titanchlorid 423.
Titanoxyd 422.
Titanoxydul 422.
Titansäure 422.
Titansäureanhydrid 422.
Titriranalyse 285.
Todtenkopf 131.
Töpferthon 308.
Töpferwaaren 314.
Tolubalsam 636.
Toluidin 621.
Toluol 620.
Torf 587.
Torfgas 215.
Torfkohle 180.
Traganthgummi 546.
Trass 226.
Traubensäure 519.
Traubenzucker 542.
Trehalose 541.
Treibarbeit 400.
Treibheerd 400.
Triäthylamin 474.
Triäthylrosanilin 621.
Tribromamid 149.
Trichloramid 149.
Trichloressigsäure 481.
Trihydroxylbenzol 616.
Trijodamid 149.
Trimethylamin 486.
Trinitrin 511.
Trinitrophenol 614.
Trioleïn 525.
Tripalmitin 523.
Triphenylrosanilin 621.
Tristearin 524.
Trithionsäure 143.
Tropfstein 277.
Türkis 299.
Tunicin 554.
Turnbull's Blau 340.

## U.

Ueberbromsäure 123.
Ueberchlorsäure 123.
Ueberchromsäureanhydrid 353.
Ueberjodsäure 123.
Ueberjodsäureanhydrid 123.
Uebermangansäure 345.
Uebermangansäureanhydrid 345.
Ueberfanggläser 279.
Ulmin 586.
Ulminsäure 586.
Ultramarin 314.
„ gelbes 315.
„ grünes 315.
Unlöslichkeit, Einfluss derselben auf die Affinität 37.
Unterbromige Säure 123.
Unterchlorige Säure 119.
Unterchlorigsäureanhydrid 119.
Unterchlorigsaure Salze 120.
Unterphosphorige Säure 171.
Unterphosphorigsaure Salze 172.
Unterschwefelsäure 143.
Unterschweflige Säure 142.
Unterschwefligsaure Salze 142.
Unzerstörbarkeit der Materie 31.
Unterhefe 588.
Uran 355.
Uranate 356.
Uranchlorür 356.
Uranhydroxyd 356.
Uranhydroxydul 356.
Uranihydroxyd 356.
Uraninitrat 356.
Uranisalze 356.
Uranisulfat 356.
Uranmonoxyd 356.
Uranmonosulfid 356.
Uranochlorid 356.
Uranocker 356.
Uranohydroxyd 356.
Uranosalze 356.
Uranoxyd 356.
Uranoxydul 356.
Uranoxyduloxyd 356.
Uranpecherz 355.
Uransesquioxyd 356.
Uransulfür 356.
Urate 582.
Urkalk 276.

## V.

Valenz der Elemente 50.
Valeriansäure 521.
Valeriansaure Salze 521.
Valerate 521.
Vanadin 448.
Vanadinbleierz 448.
Vanadinhexachlorid 449.
Vanadinsäureanhydrid 449.
Veratrin 607.
Verbindung 3.
Verbindungen,
gesättigte und ungesättigte 53.
organische 453.
Verbindungsgewichte 44.
Verbrennung 110, 197.
„ langsame 200.
Verbrennungsprodukt 198.
Verbrennungsprozess 197.

Verbrennungstemperatur 199.
Verbrennungsunterhalter 198.
Verbrennungswärme 199.
Verdauung 569.
Vergoldung 414.
Verknistern 240.
Verkohlung 180.
Vermillon 393.
Vermoderung 584.
Verkupferung 388.
Verseifung 527.
Versilberung 409.
Verstählen 328.
Versteinerungen 228.
Verwandtschaft 37.
Verwandtschaftseinheiten 50.
Verwesung 584.
Verwittern 117.
Verzinnen 421.
Viehsalz 238.
Vitriol, Admonter 387.
„ blauer 386.
„ Doppel- 386.
„ gemischter 387.
„ grüner 335.
„ Salzburger 387.
„ weisser 367.
Vitriolöl 138.
Vitriolocker 339.
Vittelin 560.
Vivianit 339.
Volumetrische Analyse 285.
Volumgewicht 26.

W.

Wachholderöl 634.
Wachsarten 530.
Wägen 102.
Wärme, Beziehungen zur Affinität 37.
„ specifische 29.
„ Beziehungen zu den Atomgewichten 42.
Wärmecapacität 29.
Walkererde 309.
Wallrath 522.
Waschblau 627.
Waschgold 409.
Wasser 113.
„ Brunnen- 115.
„ Constitutions- 117.
„ destillirtes 116.
„ Fluss- 115.
„ hartes 116.
Wasser Hydrat- 117.
„ Krystall- 117.
„ Mineral- 116.
„ Quell- 115.
„ Regen- 115.
„ weiches 116.
Wasserblei 180.
Wasserglas 249.
„ präparirtes 249.
Wassermörtel 271.
Wasserstoff 84.
Wasserstoffdioxyd 118.
Wasserstoffdisulfid 132.
Wasserstoffferricyanid 339.
Wasserstoffferrocyanid 339.
Wasserstofffeuerzeug 87.
Wasserstoffgruppe 84.
Wasserstoffoxyd 113.
Wasserstoffpersulfid 132.
Wasserstoffsulfid 129.
Wasserstoffsuperoxyd 118.
Wasserstoffzündmaschine 87.
Wau 645.
Wawellit 299.
Wechselzersetzung 5.
Weichharze 635.
Weihrauch 637.
Wein 591.
Weinbereitung 591.
Weinbranntwein 594.
Weinessig 598.
Weingeist 466.
Weingeistfirnisse 640.
Weinsäure 517.
„ linksdrehende 519.
„ rechtsdrehende 517.
„ optisch inactive 519.
Weinsaure Salze 518.
Weinstein 518.
Weinsteinrahm 518.
Weissbleierz 376.
Weissgerberei 377.
Weissnickelkies 366.
Weisssieden 403.
Weissspiessglanzerz 381.
Werkbei 371.
Werth, chemischer d. Elemente 50.
Bezeichnung dess. 52.
Wetter, schlagende 181.
Willemit 317.
Wismuth 438.
Wismuthhydroxyd 439.
Wismuthlegirungen 441.
Wismuthnitrat 441.
Wismuthoxyd 439.
Wismuthpentoxyd 440.
Wismuthsäure 440.
Wismuthsäureanhydrid 440.
Wismuthsalze 440.
Wismuthsulfid 440.
Wismuthtetroxyd 440.
Wismuthtrichlorid 441.
Wismuthtrioxyd 439.
Wismuthtrisulfid 440.
Wismuthverbindungen, Entdeckung ders. 442.
Erkennung ders. 441.
Witherit 285.
Wolfram 449.
Wolframbioxyd 450.
Wolframbisulfid 450.
Wolframchloride 450.
Wolframerz 450.
Wolframoxyd 450.
Wolframpentoxyd 450.
Wolframsäure 450.
Wolframsäureanhydrid 450.
Wolframstahl 450.
Wolframtrisulfid 451.
Wood'sches Metall 441.
Woulf'scher Apparat 92.
Würfelsalpeter 243.

X.

Xanthin 571.
Xanthokobaltsalze 362.
Xanthorhamnin 646.
Xyloïdin 550.
Xylol 619.

Y.

Yttrium 316.

Z.

Zängerle's Hydro-Petrollampe 532.
Zaffen 359.
Zeichen, chemische 43.
Zeolithe 300.
Zerfliessliche Körper 117.
Zersetzung 4.
doppelte 5.
durch Substitution 4.
electrochemische 21.
Tausch- 5.
Wechsel- 5.
Zeugdruckerei 647.
Ziegel 314.
Zimmtöl 634.

Zink 363.
Zinkäthyl 476.
Zinkalkoholat 476.
Zinkate 365.
Zinkblende 365.
Zinkblumen 365.
Zinkcarbonat 367.
Zinkchlorid 366.
Zinkgruppe 365.
Zinkhydroxyd 365.
Zinklegirungen 385.
Zinkoxyd 365.
Zinksilicat 367.
Zinkspath 367.
Zinksulfat 366.
Zinksulfid 365.
Zinkverbindungen,
Erkennung ders. 367.
Entdeckung ders. 368.
Zinkvitriol 367.
Zinkweiss 365.
Zinn 314.
Zinn, Banka- 314.
„ Korn- 314.
„ Malacca- 314.
Zinnasche 417.
Zinnbioxyd 417.
Zinnbisulfid 419.
Zinnblei 421.
Zinnchlorid 420.
Zinnchlorür 419.
Zinngruppe 414.
Zinnhydroxydul 417.
Zinnkies 419.
Zinnlegirungen 421.
Zinnmonoxyd 417.
Zinnmonosulfid 419.
Zinnoxyd 417.
Zinnoxydul 417.
Zinnsalz 419.
Zinnsäure 417.
Zinnsäureanhydrid 417.
Zinnsolution 420.
Zinnstein 417.
Zinnsulfür 418.
Zinntetrachlorid 420.
Zinnverbindungen,
Erkennung ders. 422.
Entdeckung ders. 422
Zinnober 393.
Zirkon 423.
Zirkonchlorid 423.
Zirkonsäureanhydrid 423.
Zirkonsäure 423.
Zuckerarten 532.
Zuckerkalk 541.
Zuckersäure 508.
Zündhölzchen 160.
Zündmaschine,
Dobereiner'sche 87.
Zusammengesetzte Körper 5.
Zuschläge 318.
Zwetschgenbranntwein 594.

---

## Verbesserungen.

Seite 65 Zeile 2 von unten statt sechssäurig lies vierbasisch.
Seite 195 Zeile 4 von oben statt 40 lies – 40°.
Seite 26 Zeile 21 von oben statt 220° lies 440°.
Seite 126 Zeile 22 von oben lies Dampf verwandelt.
Seite 133 Zeile 3 von unten statt $H_2SO_4$ lies 2 $H_2SO_4$.
Seite 250 Zeile 2 von oben statt Kaliummetantimonat lies Kaliumpyroantimonat.
Seite 369 Zeile 19. Nach neueren Bestimmungen ist das Atomgewicht des Indiums 113,4 und sind die Indiumverbindungen nicht den Zink-, sondern den Aluminiumverbindungen analog zusammengesetzt.

Druck von C. R. Schurich (E. Mühlthaler) in München.

$CH_4 + O_4 = CO_2 + 2(H_2O)$

1 + 2 vol   Ø ff. vol

Zett

$2H + O = 2H_2O$

~~2 vol  1 vol  2 vol~~

$H_2 + O_2$   $H_2O$

$H_2$ 3 vol   $H_2O$ : 2 vol

Zettler?

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Zängerle, Max

Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den Unterricht an technischen Lehranstalten bearbeitet von Dr Max Zängerle Prof. am K. Realgymnasium zu München

München 1874

Chem. 339 cb
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11182816-6